

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088284

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00
C09B 29/09

(21)Application number : 2000-279884

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.09.2000

(72)Inventor : NISHIDA NOBUHIRO

(54) INK COMPOSITION FOR INK-JET RECORDING AND METHOD FOR INK- JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink composition for ink-jet which does not give an disturbed print because of high jet stability, can give an image having excellent hue, light resistance and water resistance, can give a blur-free slender line, is excellent in image preservation such as light fastness and dark heat preservation, can keep high jet stability even if it gets aged after a long shelf life or under a severe condition, and has an advantage to give faultless hue, light resistance, water resistance and image quality.

SOLUTION: The ink composition for ink-jet comprises a specified water-soluble dyestuff, wherein the composition contains a specified ultraviolet ray absorbing agent or a specified compound. The method for ink-jet recording uses the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 29/09	B 4 J 0 3 9
C 0 9 B 29/09		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 66 頁)

(21)出願番号	特願2000-279884(P2000-279884)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成12年9月14日(2000.9.14)	(72)発明者	西田 伸洋 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物及びインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 印字の乱れが少ない、即ち吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みが少なく、光堅牢性、暗熱保存性等の画像保存性に優れ、更には長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも吐出安定性が高く、色相、耐光性、耐水性や画質面での欠点がないという利点を有するインクジェット用インク組成物を提供する。

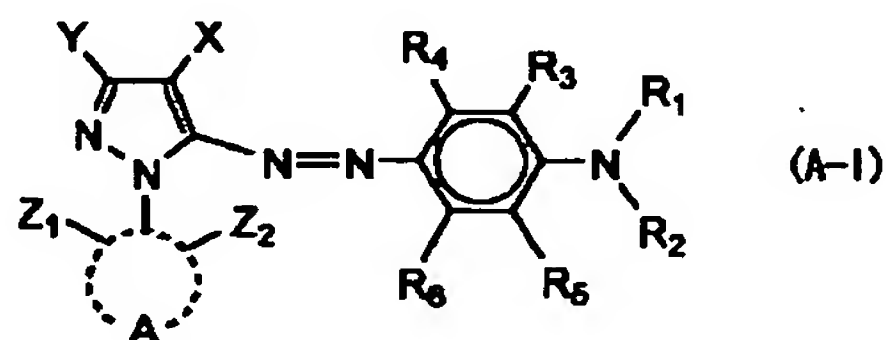
【解決手段】 特定の水溶性染料を含有するインクジェット用インク組成物において、特定の紫外線吸収剤または特定の化合物を含有するインクジェット用インク組成物およびそれを用いたインクジェット用記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式（A-I）で表される水溶性染料を含有するインクジェット用インク組成物において、下記一般式（1）～（8）で表される化合物、又は、下記一般式（TS-I）～（TS-V）で表される化合物の少なくともいずれか一方の少なくとも1種を含有することを特徴とするインクジェット用インク組成物。

一般式（A-I）

【化1】

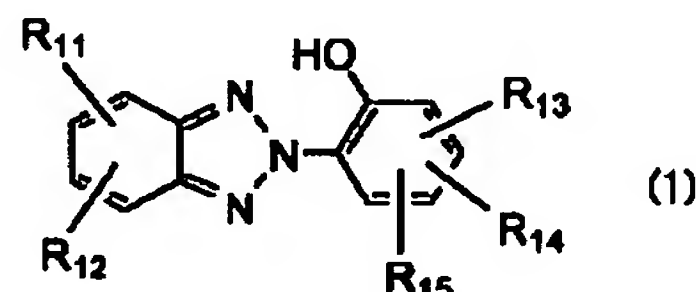


（式中、Xはハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。R1、R2、R3、R4、R5、R6及びYは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表し、R1とR2、R3とR1、及びR2とR5が各々結合して環を形成していてもよい。Z1、Z2はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよく、Aを形成している非金属原子群のうち少なくとも3つは、ピラゾール環のN原子、Z1及びZ2で各々置換され、ピラゾール環のN原子で置換された原

子はZ1及びZ2で置換された原子の双方に隣接する。ただし、R1、R2、R3、R4、R5、R6、X、Y、Z1、Z2及びAのうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。）

一般式（1）

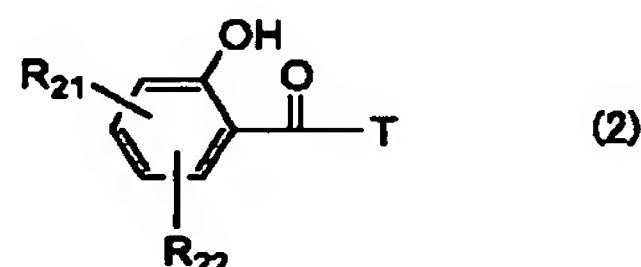
【化2】



（式中、R11、R12、R13、R14、R15はそれぞれ同じであっても異なってもよく水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基及びその塩、スルホ基及びその塩、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、オキシカルボニル基、シアノ基、ヘテロ環基、スルホニル基、スルフィニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基又はヒドロキシ基を表す。）

一般式（2）

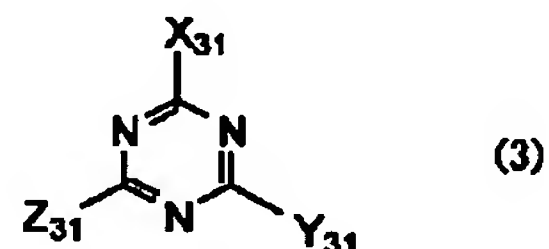
【化3】



（式中、R21、R22はそれぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基及びその塩、スルホ基及びその塩、スルホニル基、アシルオキシ基、アシル基、又はオキシカルボニル基を表す。Tはアリール基、ヘテロ環、アリールオキシ基を表す。）

一般式（3）

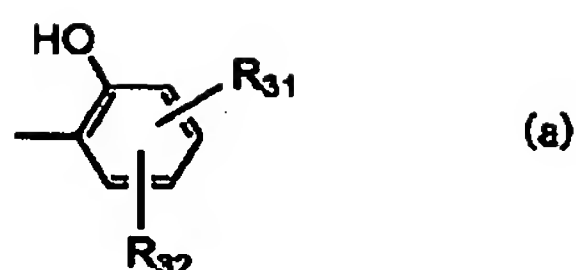
【化4】



（式中、X31、Y31、Z31は各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、もしくはヘテロ環基を表す。但し、X31、Y31、Z31のうち少なくとも一つは一般式（a）を表す。）

一般式（a）

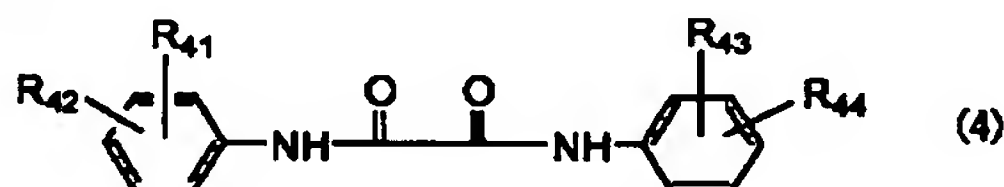
【化5】



(式中、R31、R32はおのこの独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシル基、ヒドロキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基を表す。また、隣り合うR31、R32が連結して環を形成してもよい。)

一般式(4)

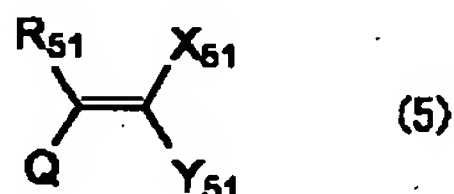
【化6】



(式中、R41～R44は同じでも異なっているいてもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基及びその塩、スルホ基及びその塩、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、オキシカルボニル基、シアノ基、ヘテロ環基、スルホニル基、スルフィニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基又はヒドロキシ基を表す。)

一般式(5)

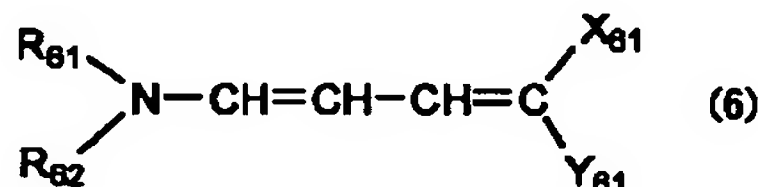
【化7】



(式中、Qはアリール基もしくは5又は6員のヘテロ環を表し、R51は水素原子、又はアルキル基であり、X51及びY51は各々、シアノ基、 $-\text{COOR}_{52}$ 、 $-\text{CONR}_{52}$ 、 $-\text{COR}_{52}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{52}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{52}\text{R}_{53}$ であり、R52、R53は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。R52、R53のうち、どちらか一方は水素原子であることが好ましい。また、X51とY51は連結して5又は6員環を形成してもよい。X51、Y51がカルボキシル基の時、それらは塩の形であってもよい。)

一般式(6)

【化8】

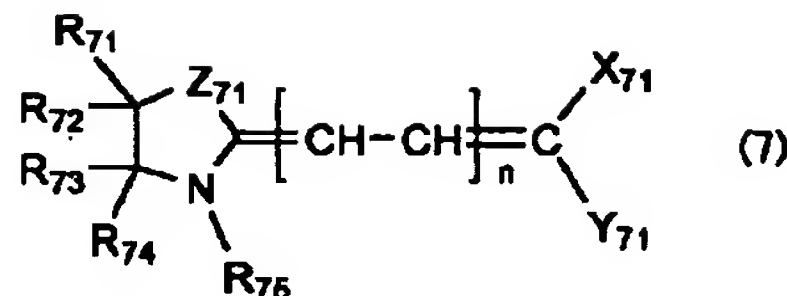


(式中、R61、R62は同じでも異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、又は互いに連結して5又は6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。また、R61、R62のいずれかが窒素原子の隣のメチン基と結合して、5又は6員環を形成してもよい。)

X61、Y61は同じでも異なっているいてもよく、一般式(5)におけるX51、Y51と同義である。)

一般式(7)

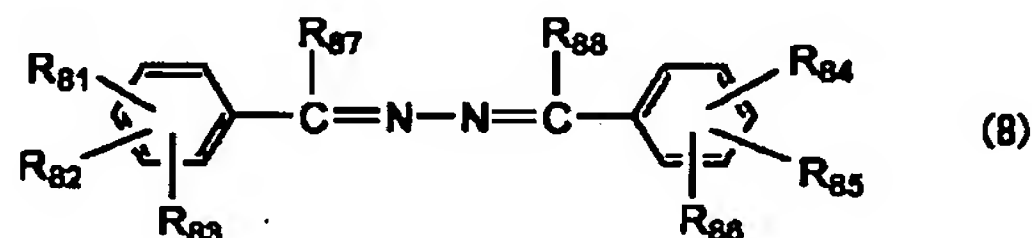
【化9】



(式中、R71～R74はそれぞれ同じであっても異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基、アリール基を表し、R71とR74は一緒になって二重結合を形成してもよく、R71とR74が一緒になって二重結合を形成するときは、R72とR73は連結してベンゼン環又はナフタレン環を形成してもよい。R75はアルキル基又はアリール基を表し、Z71は酸素原子、イオウ原子、メチレン基、エチレン基、 $>\text{N}-\text{R}_{76}$ 又は $>\text{C}(\text{R}_{77})(\text{R}_{78})$ を表し、R76はアルキル基、アリール基を表し、R77、R78は同じでも異なっているいてもよく、水素原子又はアルキル基を表す。X71、Y71は同じでも異なっているいてもよく、一般式(5)におけるX51、Y51と同義である。nは0又は1を表す。)

一般式(8)

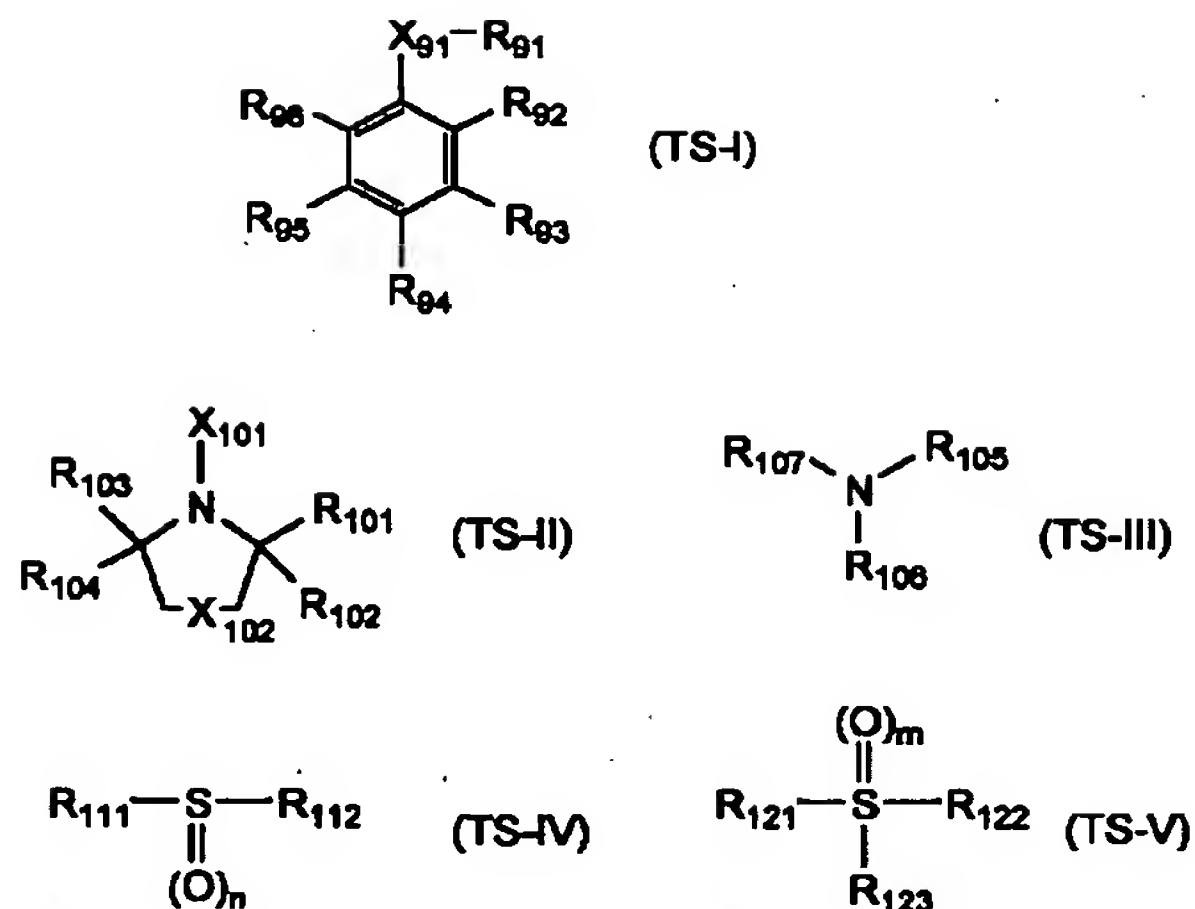
【化10】



(式中、R81～R86はそれぞれ同じでも異なっているいてもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基及びその塩、スルホ基及びその塩、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、オキシカルボニル基、シアノ基、ヘテロ環基、スルホニル基、スルフィニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基又はヒドロキシ基を表し、R87、R88は同じでも異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、R87とR88で連結して5又は6員環を形成してもよい。)

一般式(TS-I)～(TS-V)

【化11】



一般式 (TS-I) 中、R91 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ホスフィノトリル基、ホスフィニル基、—Si (R97) (R98) (R99) を表す。ここで、R97、R98、R99 は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基、アリールオキシ基を表す。—X91—は—O—、—S—又はN (R100) —を表す。ここで、R100 はR91 と同義である。R92、R93、R94、R95、R96 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子又は置換基を表す。R91 とR92、R100 とR96、R91 とR100 は互いに結合して5～7員環を形成していてもよい。さらに、R92 とR93、R93 とR94 が互いに結合して、5～7員環又はスピロ環、ビシクロ環を形成していてもよい。但し、R91、R92、R93、R94、R95、R96、R100 のすべてが水素原子であることはなく、総炭素数は10以上である。一般式 (TS-II) 中、R101、R102、R103、R104 は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基を表し、R101 とR102、R103 とR104 は結合し、5～7員環を形成していてもよい。X101 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アルケニルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル及びアルケニルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキル及びアルケニルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基又はオキシラジカル基を表す。X102 は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。一般式 (TS-III) 中、R105、R106 は水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基を表し、R107 は脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ

基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基、ヒドロキシ基を表し、可能な場合にはR105 とR106、R106 とR107、R105 とR107 は互いに結合し、5～7員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を形成する場合を除く。但し、R105、R106 の両方が水素原子であることはなく、総炭素数は7以上である。一般式 (TS-IV) 中、R111、R112 は脂肪族基を表し、R111 とR112 は互いに結合し、5～7員環を形成してもよい。nは0、1、2を表す。但し、R111 とR112 の総炭素数は10以上である。一般式 (TS-V) 中、R121、R122 は脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基を表し、R123 は脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基を表し、mは0又は1を表す。R121 とR122、R121 とR123 は互いに結合し、5～8員環を形成していてもよい。但し、R121、R122、R123 の総炭素数は10以上である。

【請求項2】前記一般式 (1) ～ (8) で表される化合物が、染料に対して0.01～50重量%の範囲で用いられることを特徴とする、請求項1に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項3】前記一般式 (TS-I) ～ (TS-V) で表される化合物が、染料に対して0.1～1000モル%の範囲で用いられることを特徴とする、請求項1又は2に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項4】受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が請求項1～3のいずれか一項に記載のインク組成物からなることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、記録画像の品質が高く、吐出安定性に優れ、しかも得られた画像の保存性が優れたインクジェット記録用インク組成物及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピュータの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で、紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用のインクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられるが、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】これらのインクジェット記録用インクに用

いられる色素は、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、見出されていないのが現状である。カラーインデックス (C. I.) 番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。堅牢性を向上させる染料として、芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている (特開昭55-161856号公報参照)。しかし、これらの染料はイ

エロー及びシアンの領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。また、特開昭61-36362号及び特開平2-212566号の各公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたピラゾリルアニリンアゾ染料を含有するインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分であり、湿熱堅牢性にも問題が生じる。

【0005】
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、取り扱い性・臭気・安全性等の点から望ましい水性インクにおいて、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点を解消し、更には長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも吐出安定性が高く、色相、耐光性、耐水性や画質面での欠点がないインクジェット用インク組成物を提供することを目的としている。

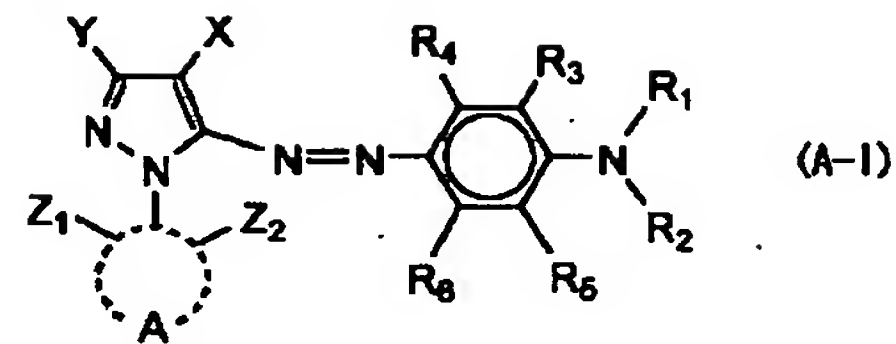
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、特定の水性染料と、特定の化合物を組み合わせることによって、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明のインクジェット用インク組成物は、下記一般式 (A-I) で表される水溶性染料を含有するインクジェット用インク組成物において、下記一般式 (1) ~ (8) で表される化合物、又は、下記一般式 (TS-I) ~ (TS-V) で表される化合物の少なくともいずれか一方の少なくとも1種を含有することを特徴とする。

一般式 (A-I)

【0007】

【化12】

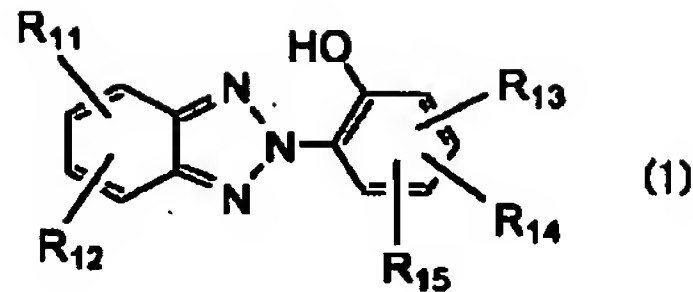


【0008】 (式中、Xはハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。R1、R2、R3、R4、R5、R6及びYは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表し、R1とR2、R3とR1、及びR2とR5が各々結合して環を形成していてもよい。Z1、Z2はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。Aは、5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよく、Aを形成している非金属原子群のうち少なくとも3つは、ピラゾール環のN原子、Z1及びZ2で各々置換され、ピラゾール環のN原子で置換された原子はZ1及びZ2で置換された原子の双方に隣接する。ただし、R1、R2、R3、R4、R5、R6、X、Y、Z1、Z2及びAのうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。

一般式 (1)

【0009】

【化13】

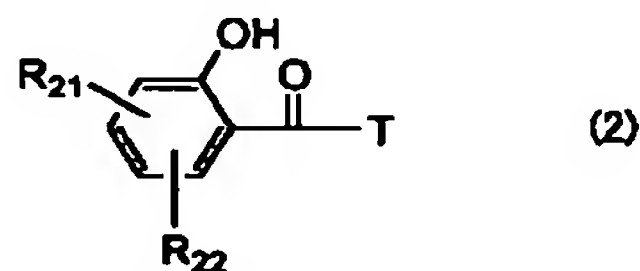


【0010】(式中、R11、R12、R13、R14、R15はそれぞれ同じであっても異なってもよく水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基及びその塩、スルホ基及びその塩、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、オキシカルボニル基、シアノ基、ヘテロ環基、スルホニル基、スルフィニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基又はヒドロキシ基を表す。)

一般式(2)

【0011】

【化14】

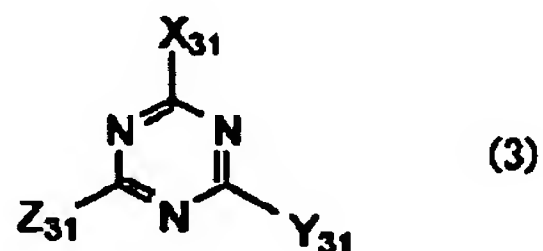


【0012】(式中、R21、R22はそれぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基及びその塩、スルホ基及びその塩、スルホニル基、アシルオキシ基、アシル基、又はオキシカルボニル基を表す。Tはアリール基、ヘテロ環、アリールオキシ基を表す。)

一般式(3)

【0013】

【化15】

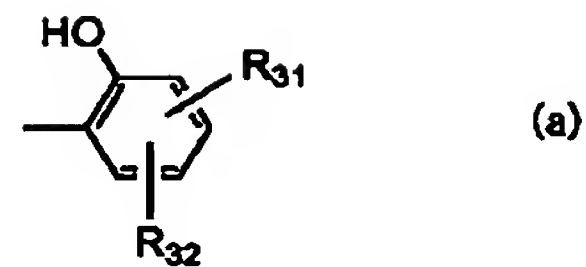


【0014】(式中、X31、Y31、Z31は各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、もしくはヘテロ環基を表す。但し、X31、Y31、Z31のうち少なくとも一つは一般式(a)を表す。)

一般式(a)

【0015】

【化16】

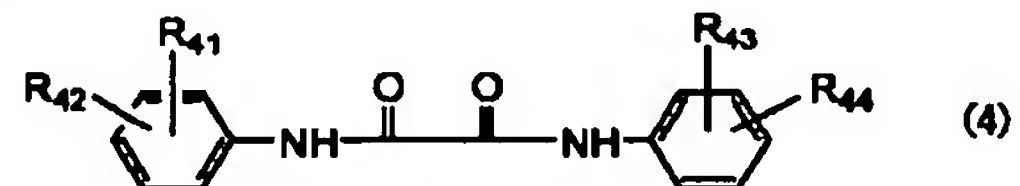


【0016】(式中、R31、R32はおのこの独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシル基、ヒドロキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基を表す。また、隣り合うR31、R32が連結して環を形成してもよい。)

一般式(4)

【0017】

【化17】

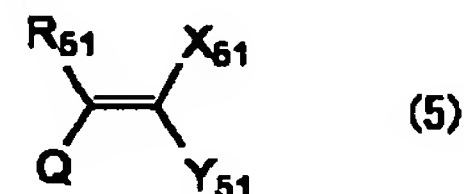


【0018】(式中、R41～R44は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基及びその塩、スルホ基及びその塩、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、オキシカルボニル基、シアノ基、ヘテロ環基、スルホニル基、スルフィニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基又はヒドロキシ基を表す。)

一般式(5)

【0019】

【化18】

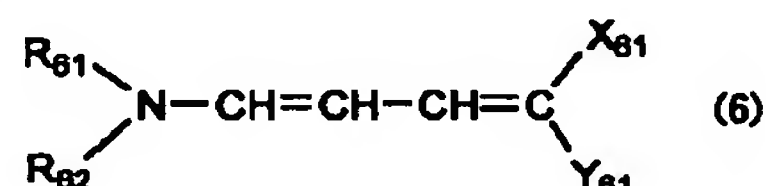


【0020】(式中、Qはアリール基もしくは5又は6員のヘテロ環を表し、R51は水素原子、又はアルキル基であり、X51及びY51は各々、シアノ基、-COOR52、-CONR52R53、-COR52、-SO2R52、-SO2R52R53であり、R52、R53は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。R52、R53のうち、どちらか一方は水素原子であることが好ましい。また、X51とY51は連結して5又は6員環を形成してもよい。X51、Y51がカルボキシ基の時、それらは塩の形であってもよい。)

一般式(6)

【0021】

【化19】



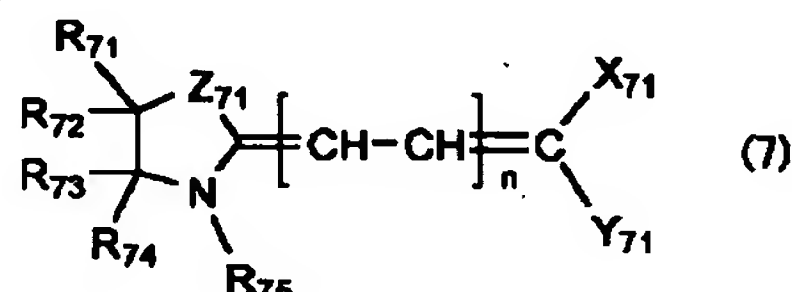
【0022】(式中、R61、R62は同じでも異なってもよい。)

てもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、又は互いに連結して5又は6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。また、R61、R62のいずれかが窒素原子の隣のメチン基と結合して、5又は6員環を形成してもよい。X61、Y61は同じでも異なってもよく、一般式(5)におけるX51、Y51と同義である。)

一般式(7)

【0023】

【化20】

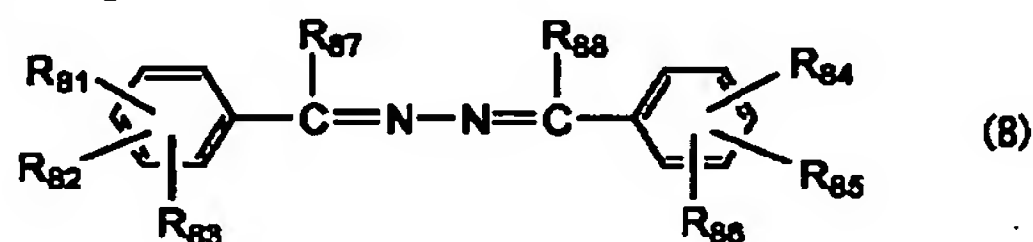


【0024】(式中、R71～R74はそれぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基を表し、R71とR74は一緒になって二重結合を形成してもよく、R71とR74は一緒になって二重結合を形成するときは、R72とR73は連結してベンゼン環又はナフタレン環を形成してもよい。R75はアルキル基又はアリール基を表し、Z71は酸素原子、イオウ原子、メチレン基、エチレン基、>N-R76又は>C(R77)(R78)を表し、R76はアルキル基、アリール基を表し、R77、R78は同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。X71、Y71は同じでも異なってもよく、一般式(5)におけるX51、Y51と同義である。nは0又は1を表す。)

一般式(8)

【0025】

【化21】

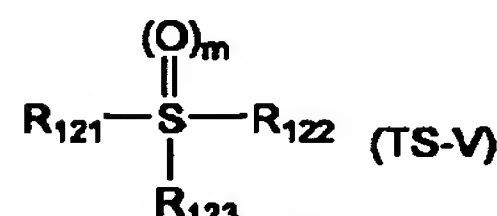
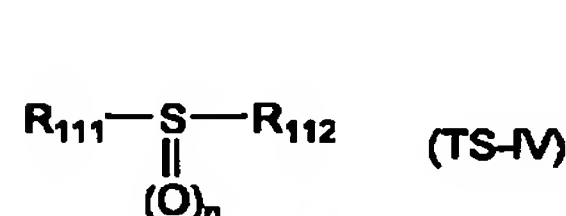
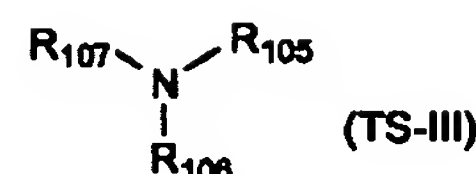
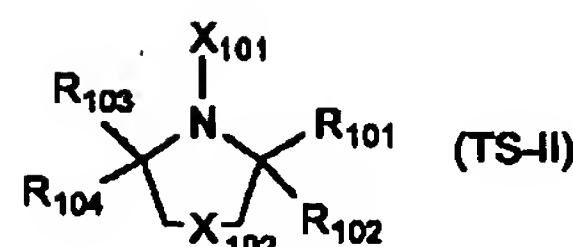
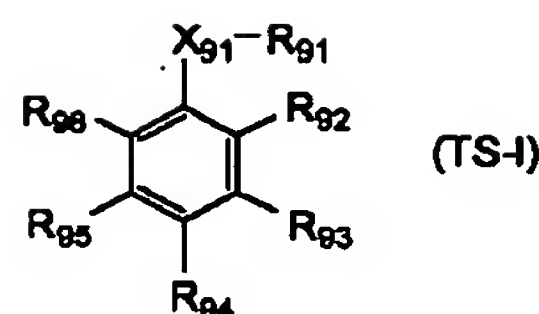


(式中、R81～R86はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基及びその塩、スルホ基及びその塩、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、オキシカルボニル基、シアノ基、ヘテロ環基、スルホニル基、スルフィニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基又はヒドロキシ基を表し、R87、R88は同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、R87とR88で連結して5又は6員環を形成してもよい。)

一般式(TS-I)～(TS-V)

【0026】

【化22】



【0027】一般式(TS-I)中、R91は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ホスフィノトリル基、ホスホリル基、-Si(R97)(R98)(R99)を表す。ここで、R97、R98、R99は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基、アリールオキシ基を表す。-X91-は、-O-、-S-又はN

(R100)-を表す。ここで、R100はR91と同義である。R92、R93、R94、R95、R96は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子又は置換基を表す。R91とR92、R100とR96、R91とR100は互いに結合して5～7員環を形成していてもよい。さらに、R92とR93、R93とR94が互いに結合して、5～7員環又はスピロ環、ビシクロ環を形成してもよい。但し、R91、R92、R93、R94、R95、R96、R100のすべてが水素原子であることはなく、総炭素数は10以上である。

【0028】一般式(TS-II)中、R101、R102、R103、R104は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基を表し、R101とR102、R103とR104は結合し、5～7員環を形成してもよい。X101は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アルケニルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル及びアルケニルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキル及びアルケニルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基又はオキシラジカル基を表す。X102は5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【0029】一般式(TS-III)中、R105、R106は水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル

基、芳香族スルホニル基を表し、R₁₀₇ は脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基、ヒドロキシ基を表し、可能な場合にはR₁₀₅ とR₁₀₆、R₁₀₆ とR₁₀₇、R₁₀₅ とR₁₀₇ は互いに結合し、5～7員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を形成する場合を除く。但し、R₁₀₅、R₁₀₆ の両方が水素原子であることはなく、総炭素数は7以上である。

【0030】一般式(TS-I V)中、R₁₁₁、R₁₁₂ は脂肪族基を表し、R₁₁₁ とR₁₁₂ は互いに結合し、5～7員環を形成してもよい。nは0、1、2を表す。但し、R₁₁₁とR₁₁₂ の総炭素数は10以上である。

【0031】一般式(TS-V)中、R₁₂₁、R₁₂₂ は脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基を表し、R₁₂₃ は脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基を表し、mは0、1を表す。R₁₂₁ とR₁₂₂、R₁₂₁ とR₁₂₃ は互いに結合し、5～8員環を形成してもよい。但し、R₁₂₁、R₁₂₂、R₁₂₃ の総炭素数は10以上である。

【0032】また、本発明において、前記一般式(1)～(8)で表される化合物は、染料に対して0.01～50重量%の範囲で用いられるのが好ましい。前記一般式(TS-I)～(TS-V)で表される化合物が、染料に対して0.1～1000モル%の範囲で用いられるのも好ましい。更には、受像材料に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が前記したインク組成物からなるインクジェット記録方法である。

【0033】

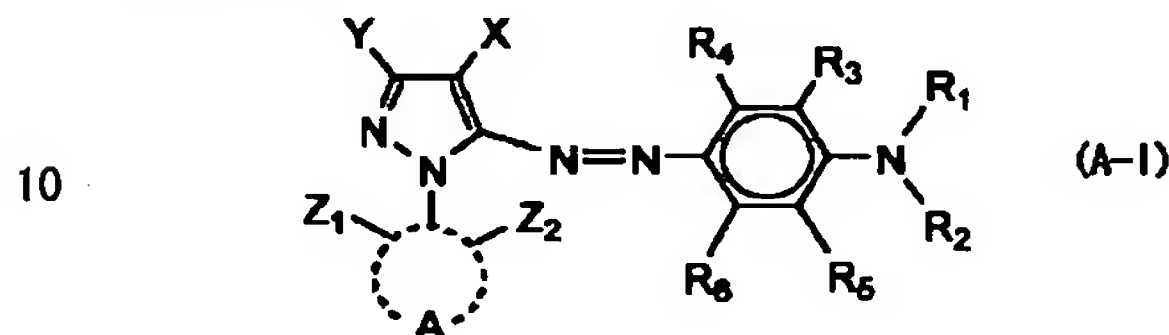
【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳述されている。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式(I)で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては今後、

σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0034】本発明のインクジェット記録用インク組成物は、前記一般式(A-I)で表される化合物を含有する。以下に本発明の一般式(A-I)で表されるアゾ色素について詳しく述べる。

【0035】

【化23】



【0036】前記一般式(A-I)において、Xはハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基である。好ましくは、0.30以上の電子吸引性基である。上限としては1.0以下の電子吸引性基である。 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基であるXの具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレンシアネート基が挙げられる。

【0037】Xが更に置換基を有することが可能な基は、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル)、炭素数7～18のアラルキル基(例えば、ベンジル、フェニル)、炭素数2～12のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル)、炭素数2～12の直鎖又は分岐鎖アルキニル基(例えば、エチニル)、炭素数3～12の直鎖又は分岐鎖シクロアルキル基(例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル)、炭素数3～12の直鎖又は分岐鎖シクロアルケニル基(例えば、シクロプロペニル、シクロペンテニル)、アリール基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル)、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキ

シエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミ)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)等。

【0038】Xの好ましいものとしては、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアシルオキシ基、炭

素数1~12のカルバモイル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、炭素数7~18のアリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~12のアルキルスルフィニル基、炭素数6~18のアリールスルフィニル基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数0~12のスルファモイル基、炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、炭素数1~12のハロゲン化アルキルオキシ基、炭素数1~12のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数7~18のハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上のσpO、20以上の他の電子吸引性基で置換された炭素数7~18のアリール基、及び窒素原子、酸素原子、又はイオウ原子を有する5~8員環で炭素数1~18のヘテロ環基を挙げることができる。更に好ましくは、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基である。Xとして特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものは、シアノ基である。

【0039】前記一般式(A-I)において、R1、R2、R3、R4、R5、R6及びYは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。

【0040】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基及びアルコキシカルボニル基が特に好ましい。

【0041】R1~R6及びYが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

【0042】R1~R6及びYが表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基及び無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチ

ル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル及び4-スルホブチルが含まれる。

【0043】R₁～R₆及びYが表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基及び無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0044】R₁～R₆及びYが表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基及び無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基、及び2-フェネチル基が含まれる。

【0045】R₁～R₆及びYが表すアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7～12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニル及び*m*-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが含まれる。

【0046】R₁～R₆及びYが表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基及び無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員又は6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基及び2-フリル基が含まれる。

【0047】R₁～R₆及びYが表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基及び無置換のアルキルアミノ基が含まれる。前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が含まれる。

【0048】R₁～R₆及びYが表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0049】R₁～R₆及びYが表すアリールオキシ基に

は、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、*p*-メトキシフェノキシ基及び*o*-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0050】R₁～R₆及びYが表すアミド基には、置換基を有するアミド基及び無置換のアミド基が含まれる。前記アミド基としては、炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基及び3, 5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0051】R₁～R₆及びYが表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基及び2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0052】R₁～R₆及びYが表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基及びアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0053】R₁～R₆及びYが表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノが含まれる。

【0054】R₁～R₆及びYが表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基及び無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオ基及びエチルチオ基が含まれる。

【0055】R₁～R₆及びYが表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基及び無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基及び*p*-トリルチオ基が含まれる。

【0056】R₁～R₆及びYが表すアルコキシカルボニ

ルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0057】R1～R6及びYが表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基及び無置換のスルホンアミド基が含まれる。前記スルホンアミド基としては、炭素原子数が1～12のスルホンアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、及び3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0058】R1～R6及びYが表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0059】R1～R6及びYが表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基及びジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0060】R1～R6及びYが表すスルホニル基としては、メタンスルホニル基及びフェニルスルホニル基が含まれる。

【0061】R1～R6及びYが表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0062】R1～R6及びYが表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基及び無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基としては、5員又は6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

【0063】R1～R6及びYが表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基及び無置換のアゾ基が含まれる。前記アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0064】R1～R6及びYが表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシル

オキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0065】R1～R6及びYが表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0066】R1～R6及びYが表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基及び無置換のシリルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0067】R1～R6及びYが表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0068】R1～R6及びYが表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0069】R1～R6及びYが表すイミド基には、置換基を有するイミド基及び無置換のイミド基が含まれる。前記イミド基の例には、N-フタルイミド基及びN-スクシンイミド基が含まれる。

【0070】R1～R6及びYが表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基及び無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基としては、5員又は6員環のヘテロ環を有することが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0071】R1～R6及びYが表すスルフィニル基には、置換基を有するスルフィニル基及び無置換のスルフィニル基が含まれる。前記スルフィニル基の例には、フェニルスルフィニルが含まれる。

【0072】R1～R6及びYが表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基及び無置換のホスホリル基

が含まれる。前記ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基及びフェニルホスホリル基が含まれる。

【0073】R₁～R₆及びYが表すアシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

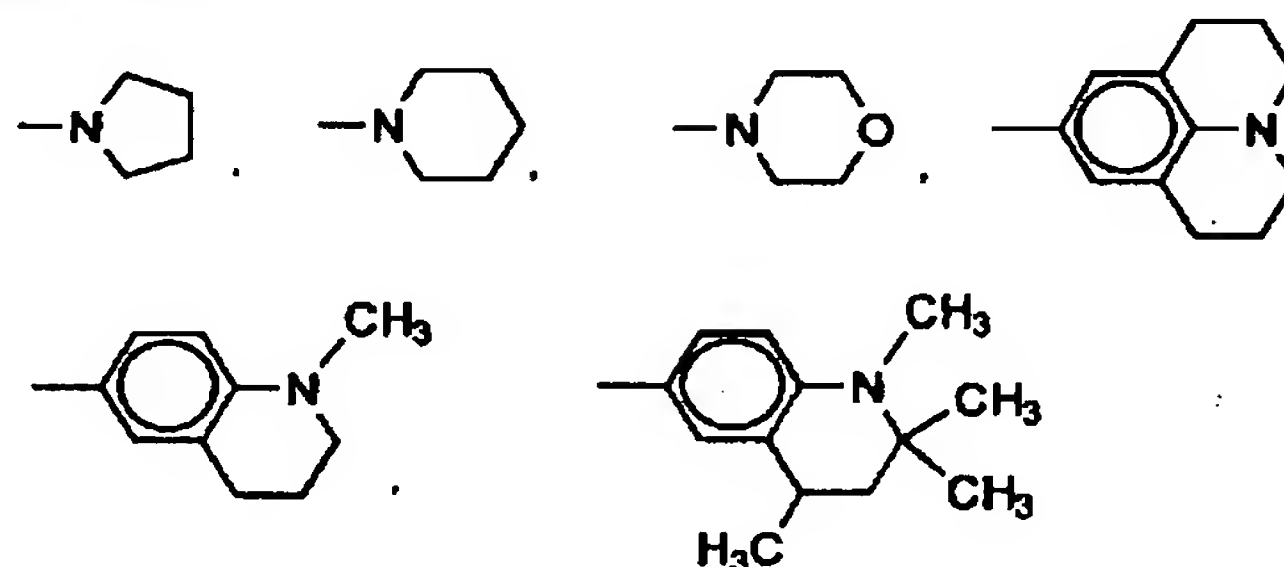
【0074】R₁～R₆及びYが表すイオン性親水性基には、カルボキシル基、スルホ基、及び4級アンモニウム基が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボ

キシル基及びスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

【0075】前記一般式（A-I）において、R₁とR₂、R₃とR₁、R₂とR₅の各々は、環を形成してもよく、環を形成する場合の好ましい例を以下に示す。

【0076】

【化24】



【0077】前記一般式（A-I）において、Aは、5～8員環を形成するのに必要な、非金属原子群を表わす（以下、Aで表される環を「環A」という場合がある）。環Aは飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。前記非金属原子群は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子及び炭素原子から選ばれる1種又は2種以上を組み合わせた群が好ましく、炭素原子のみからなるのが特に好ましい。

【0078】環Aとしては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピペラジン環、オキサラン環、チアラン環等が挙げられ、これらの環のうち更に置換基を有することが可能な基は、上記置換基R₁～R₆、Y及びZ₁～Z₂で例示したような基で更に置換されていてもよい。

【0079】環Aを形成している非金属原子群のうち少なくとも3つは、ピラゾール環のN原子、Z₁及びZ₂で各々置換され、ピラゾール環のN原子で置換された原子はZ₁及びZ₂で置換された原子の双方に隣接する。

【0080】環Aとしては、ベンゼン環が好ましくは、ピラゾール環のN原子、Z₁及びZ₂以外にピラゾール環のN原子に対して4位がイオン性親水性基（前述の置換基で置換されていてもよい）で置換されたベンゼン環が特に好ましい。

【0081】前記一般式（A-I）において、Z₁及びZ₂はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド

基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。

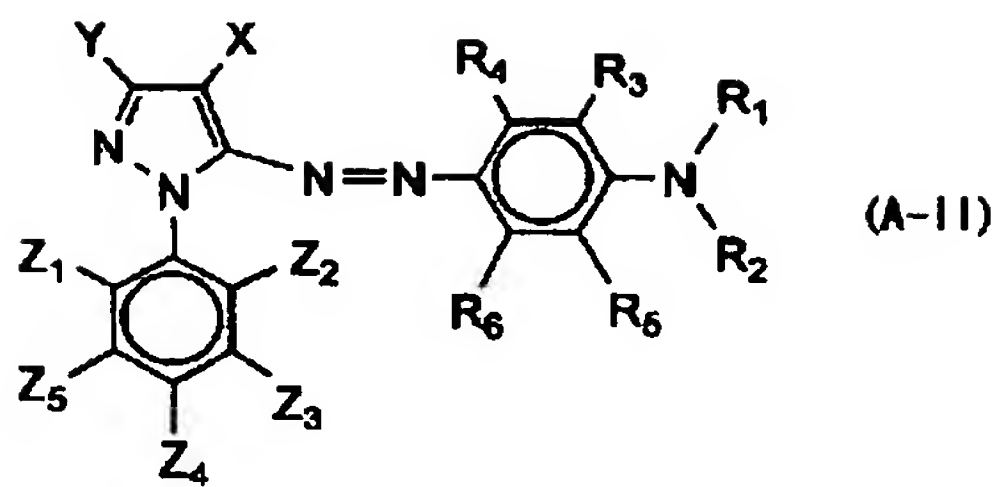
【0082】中でも、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基及びイオン性親水性基が好ましく、特にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基が好ましく、ハロゲン原子が最も好ましい。

【0083】Z₁及びZ₂が表す各基については、R₁～R₆及びYが表す各基とそれぞれ同義であり好ましい範囲も同様である。

【0084】前記一般式（A-I）で表されるアゾ色素の中でも、下記一般式（A-II）で表される構造のアゾ色素が好ましい。以下に本発明の一般式（A-II）で表されるアゾ色素について詳しく述べる。

【0085】

【化25】



【0086】前記一般式(A-11)において、X、Y、Z1、Z2、R1、R2、R3、R4、R5、R6は、前記一般式(A-1)中のX、Y、Z1、Z2、R1、R2、R3、R4、R5、R6と同義であり、好ましいX、Y、Z1、Z2、R1、R2、R3、R4、R5、R6の例も同じである。

【0087】前記一般式(A-11)において、Z3、Z4及びZ5はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表す。

【0088】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基及びイオン性親水性基が特に好ましい。

【0089】Z3、Z4及びZ5の具体例は、前記一般式(A-1)中の置換基R1~R6及びYで前述した基を挙げることができる。

【0090】Z3及びZ5の更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基であり、その中でも特に水素原子が好ましい。

【0091】Z4の更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基及びイオン性親水性基が特に好ましく、その中でも特に水素原子、アルキル基、イオン性親水性基が好ましく、最も好ましいのはイオン性親水性基である。

【0092】本発明一般式(A-11)で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、Xは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭

素数6~18のアリールスルホニル基であり、特に好ましいものは、シアノ基である。Yは水素原子、アルキル基、アリール基でありその中でも特に水素原子である。R1及びR2は、独立に、アルキル基(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)、アリール基である(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)。R3、R4及びR5は水素原子、R6はアミド基である(イオン性親水性基を置換基として有していてもよい)。Z1及びZ2は、独立に、ハロゲン原子、アルキル基である。Z3及びZ5は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基であり、その中でも特に水素原子である。Z4は、水素原子、ハロゲン原子、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基及びイオン性親水性基であり、その中でも特にイオン性親水性基が好ましい。

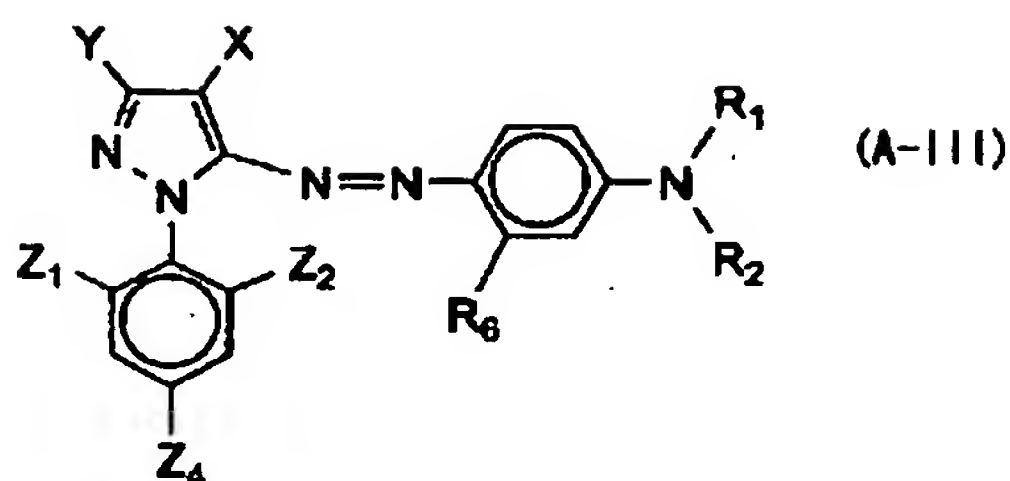
【0093】尚、前記一般式(A-11)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0094】ただし、前記一般式(A-1)においては、R1、R2、R3、R4、R5、R6、X、Y、Z1、Z2及びAのうち少なくとも1つ、前記一般式(A-11)においては、R1、R2、R3、R4、R5、R6、X、Y、Z1、Z2、Z3、Z4、及びZ5のうち少なくとも1つがイオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。前記一般式(A-1)及び前記一般式(A-11)で表されるアゾ色素は、分子内に少なくとも1つのイオ性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性又は分散性が良好となる。R1~R6、X、Y及びZ1~Z5の置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基及び4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基及びカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0095】前記一般式(A-11)で表されるアゾ色素は、下記一般式(A-111)で表される構造であるのがさらに好ましい。

【0096】

【化26】



【0097】前記一般式 (A-III) 中、X、Y、Z₁、Z₂、Z₄、R₁、R₂及びR₆は、一般式 (A-I) 中のX、Y、Z₁、Z₂、Z₄、R₁、R₂及びR₆と各々同 10 義であり、好ましい例も同様である。

【0098】前記一般式 (A-III) で表されるアゾ色素の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせとしては、Xはシアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、特に好ましいものは、シアノ基である。Yは水素原子、アルキル基、アリール基であり、その中でも特に水素原子である。R₁及びR₂は、独立に、アルキル基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）、アリール基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）である。R₆はアミド基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）である。Z₁及びZ₂は、独立に、ハロゲン原子、アルキル基である。Z₄は、水素原子、ハロゲン原子、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基及びイオン性親水性基であり、その中でも特にイオン性親水性基が好ましい。 20

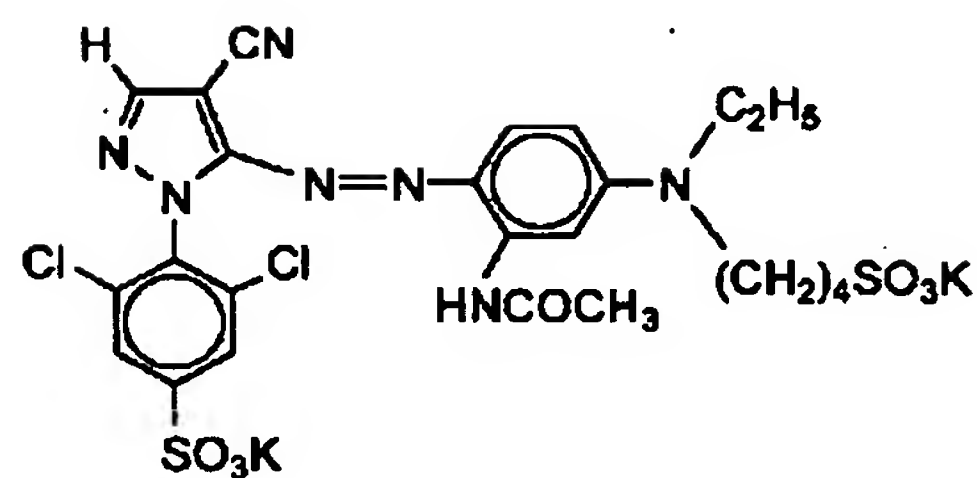
【0099】尚、前記一般式 (A-III) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。 30

【0100】前記一般式 (A-I)、前記一般式 (A-III) で表されるアゾ色素の具体例（例示化合物101~143）を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではない。

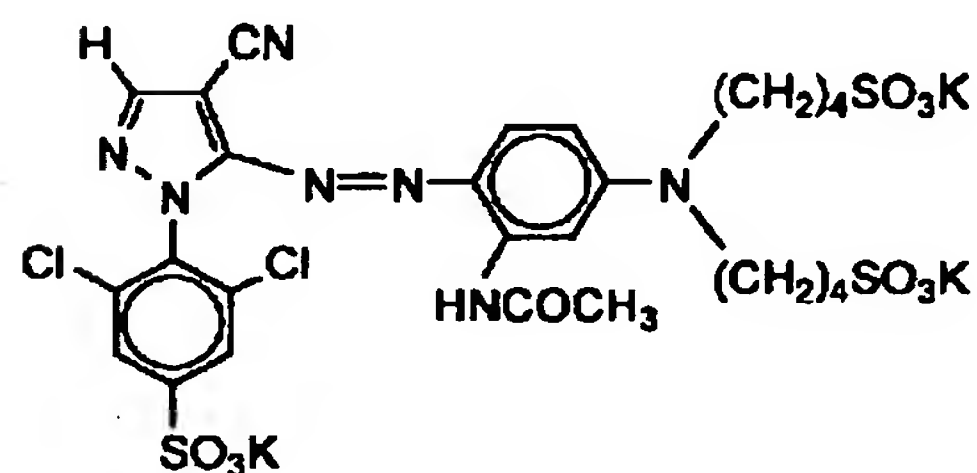
【0101】

【化27】

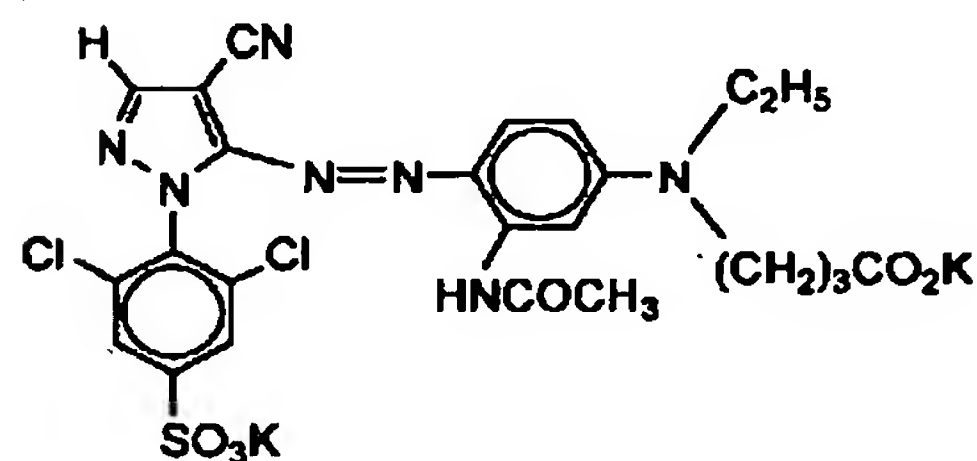
(101)



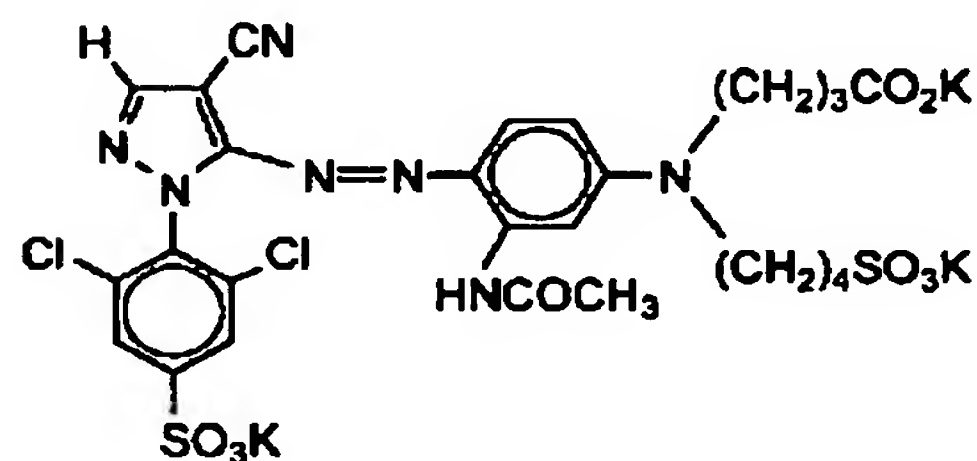
(102)



(103)



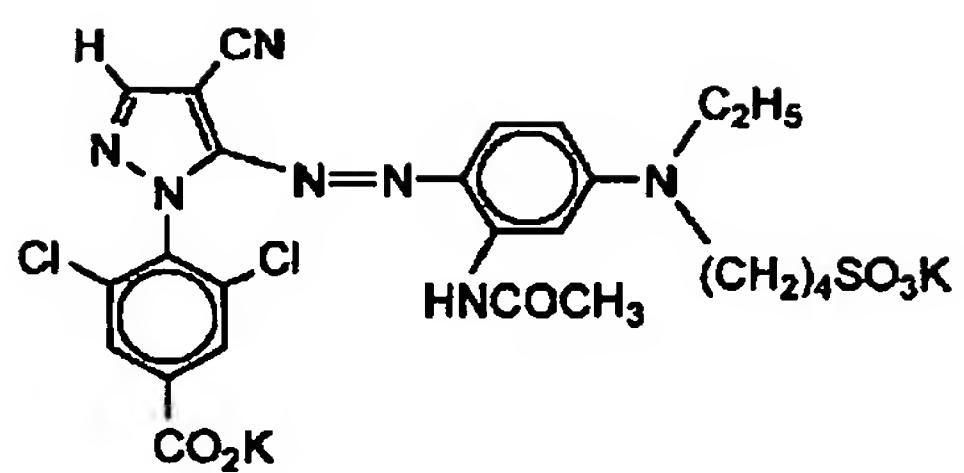
(104)



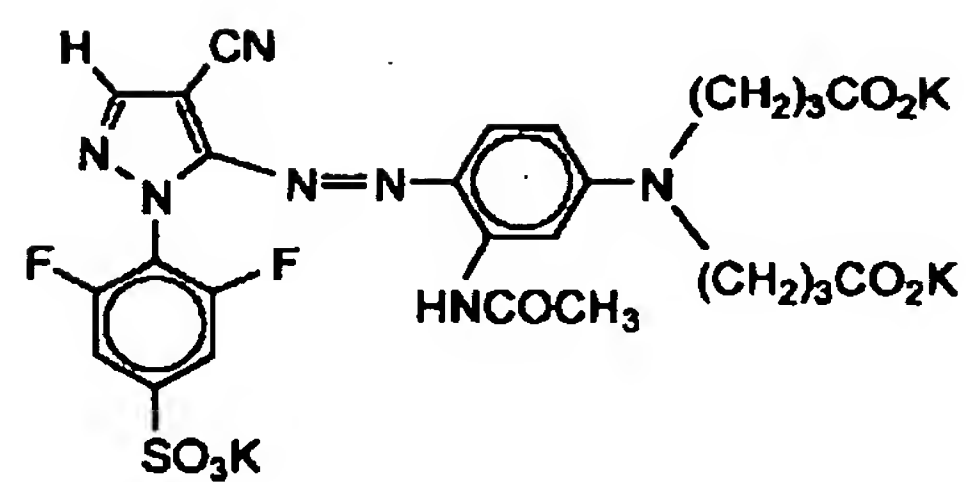
【0102】

【化28】

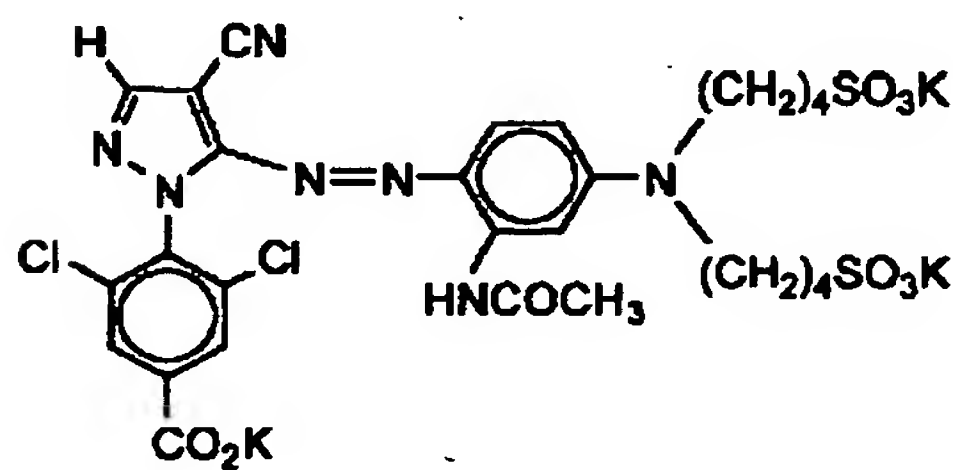
(105)



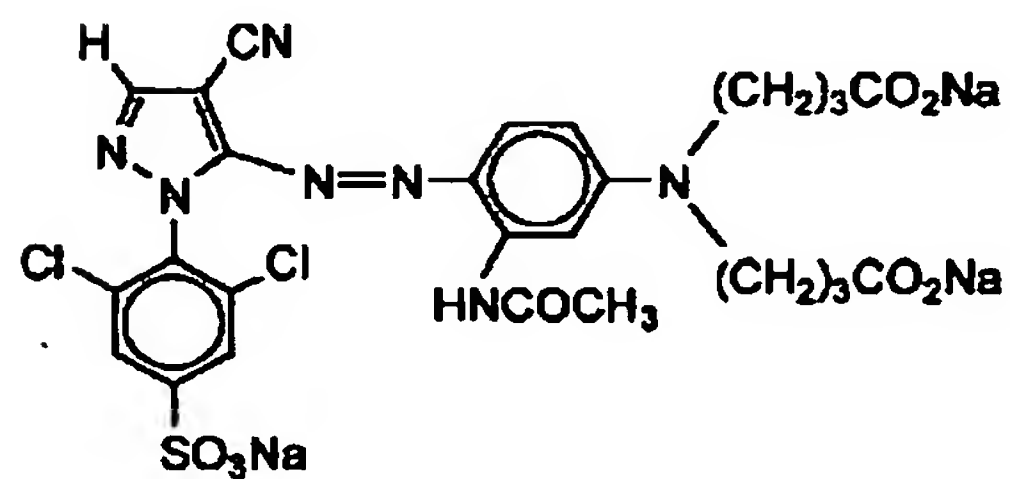
(109)



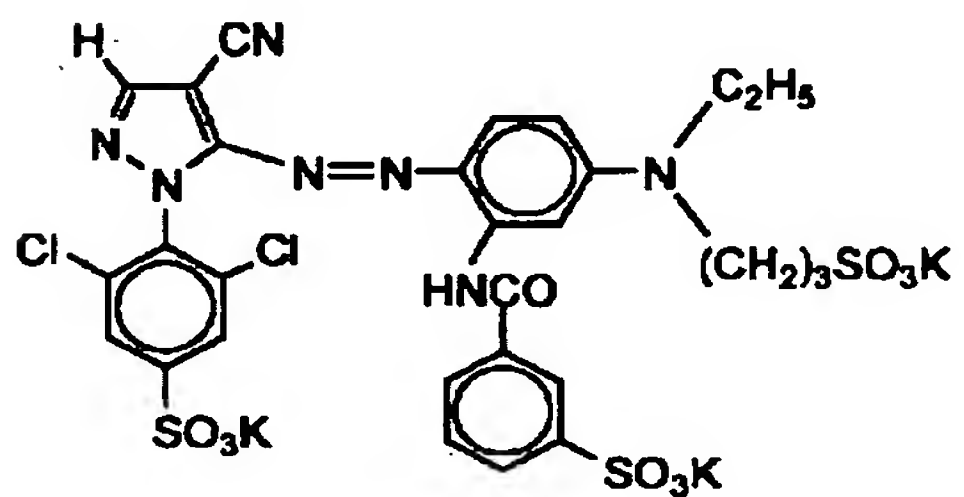
(106)



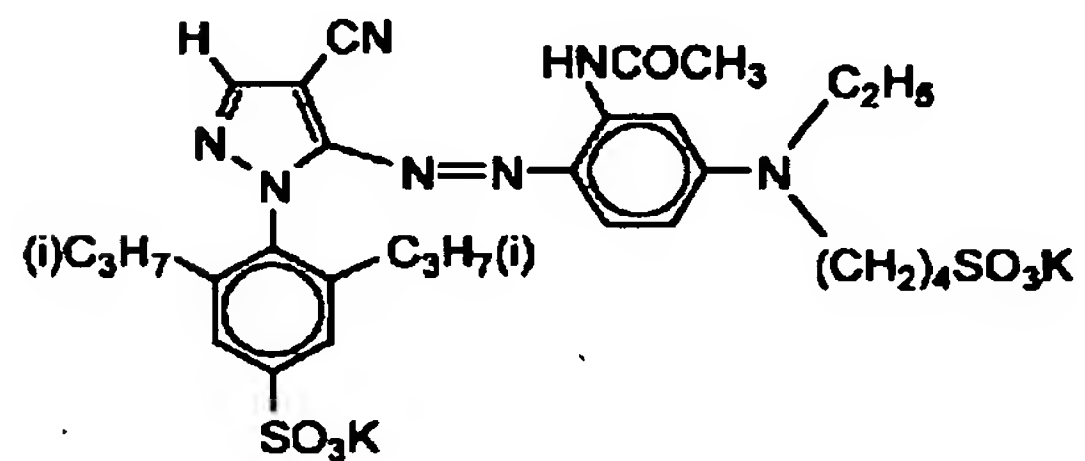
(110)



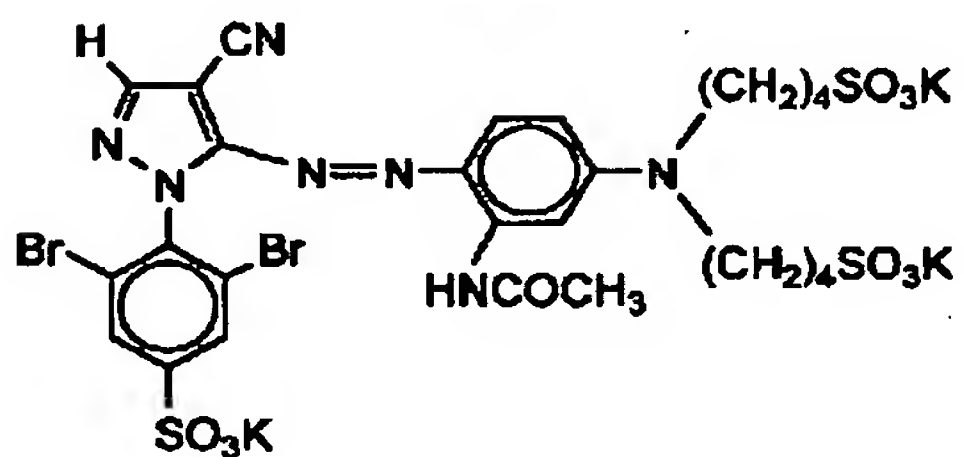
(107)



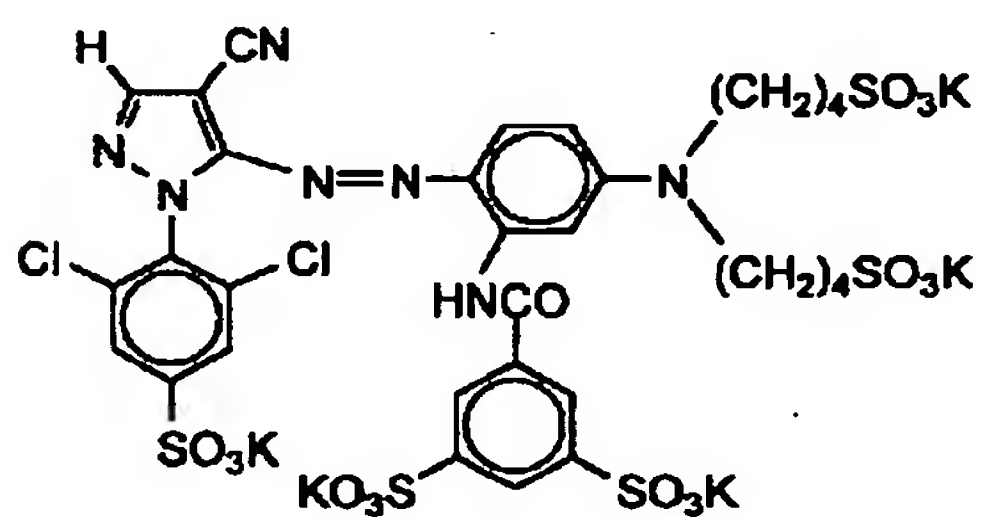
(111)



(108)



(112)



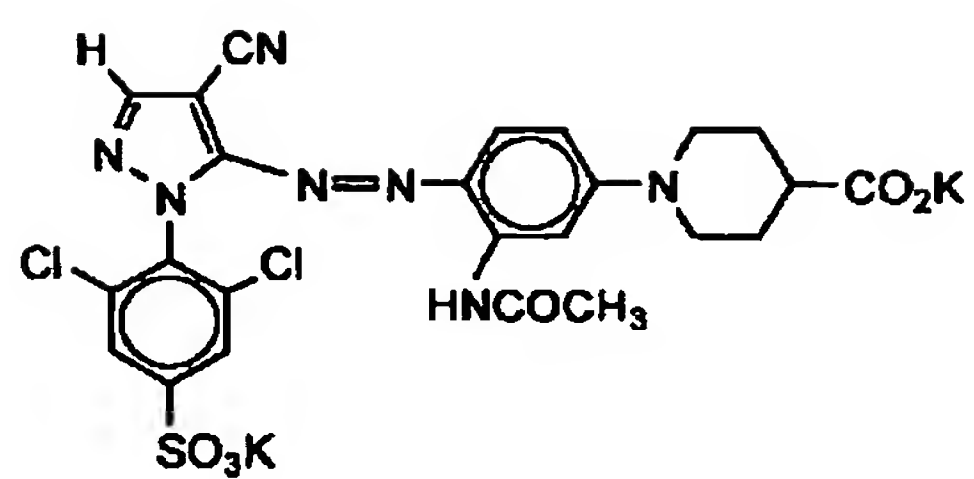
【0103】

【化29】

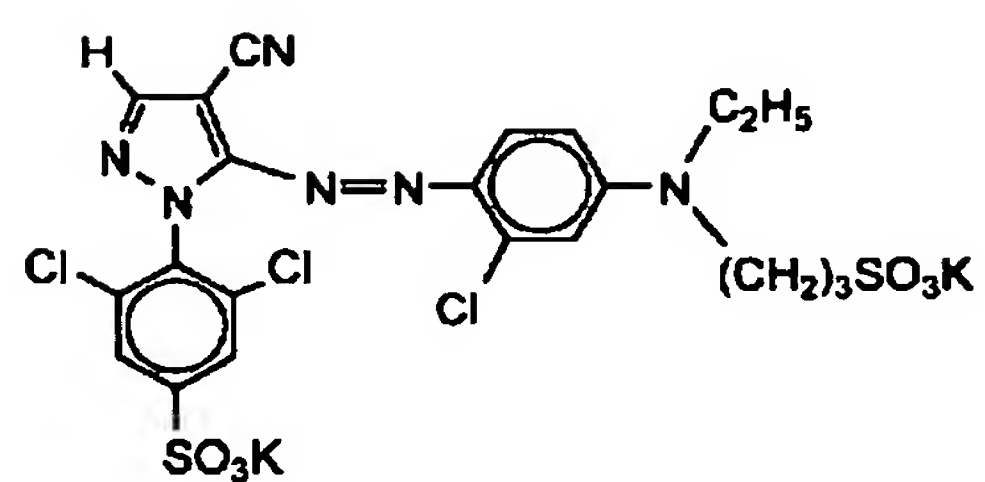
【0104】

【化30】

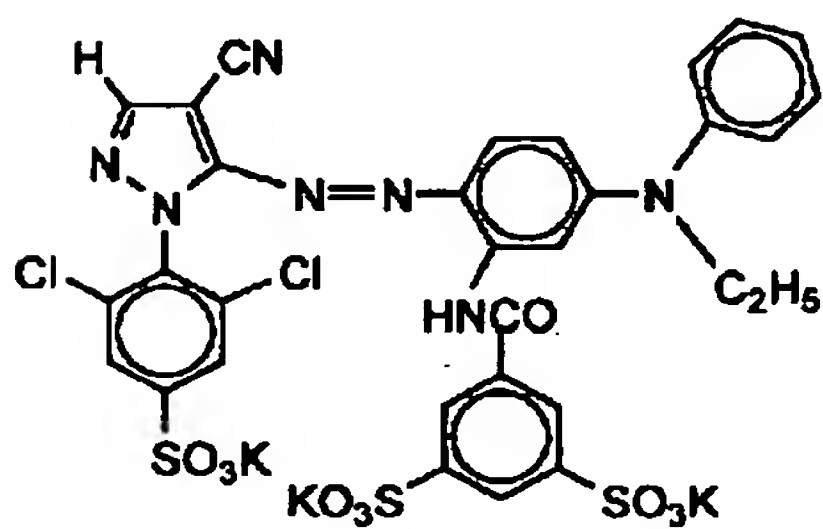
(113)



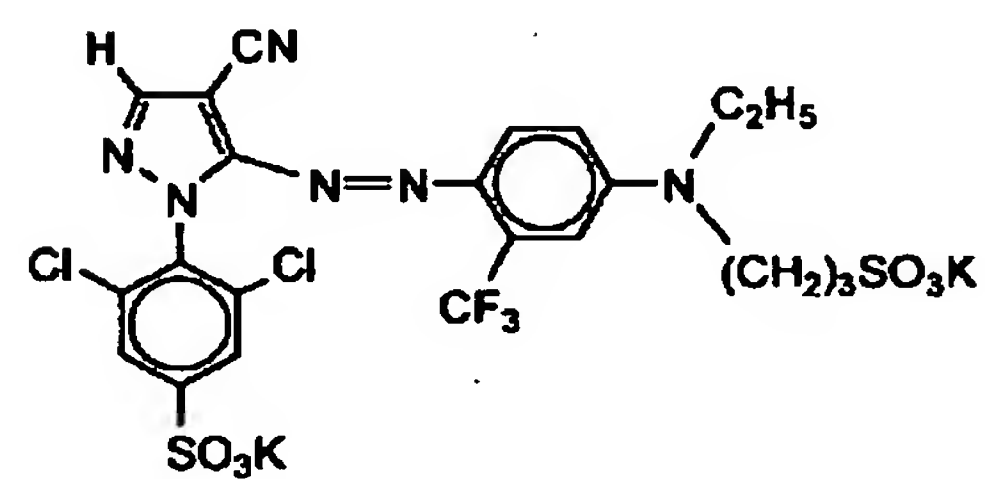
(117)



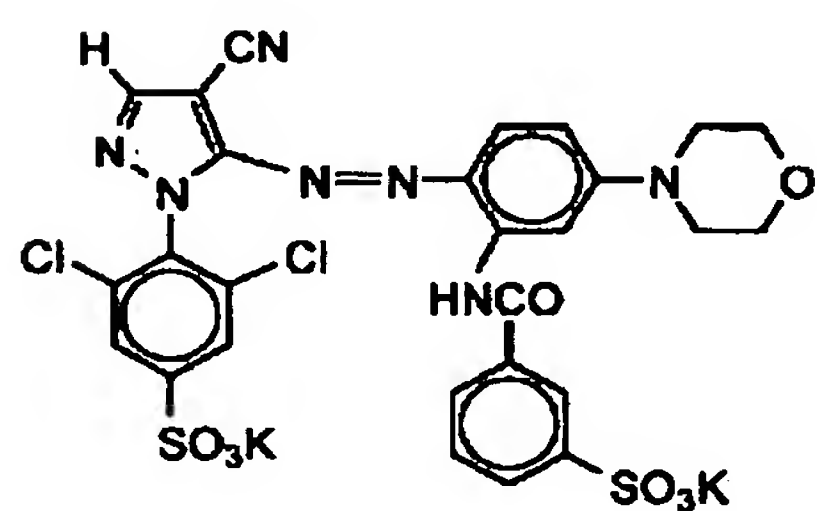
(114)



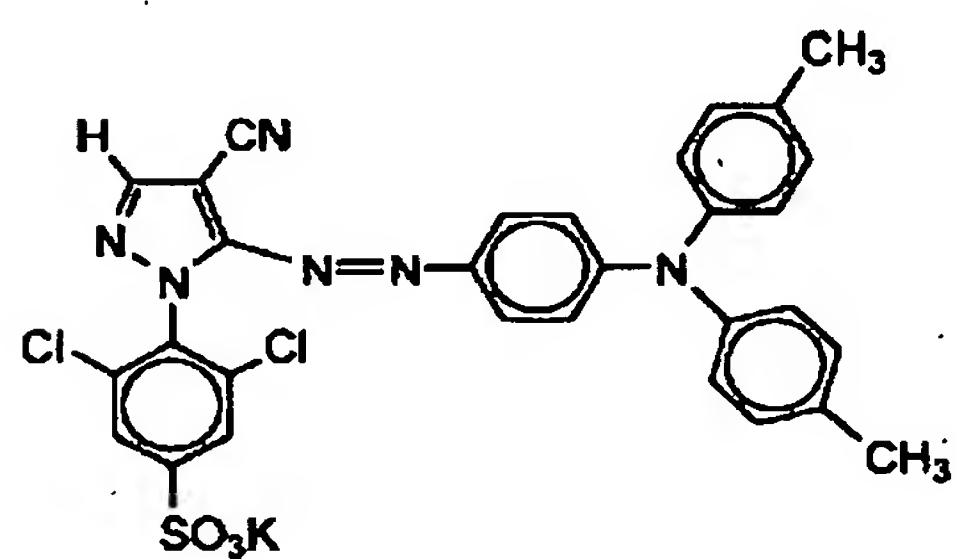
(118)



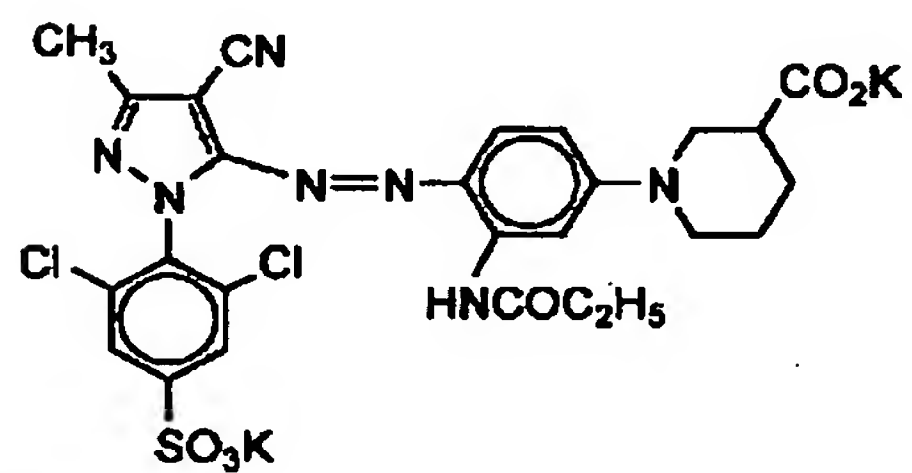
(115)



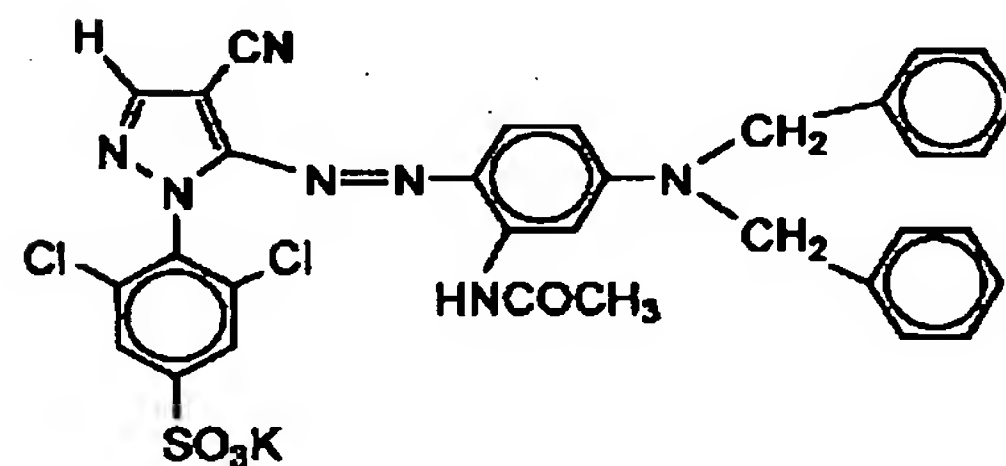
(119)



(116)



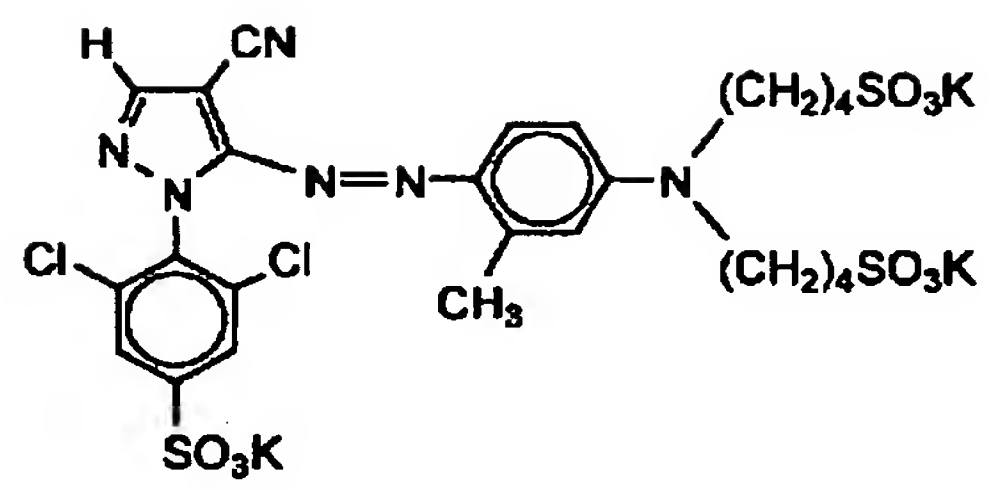
(120)



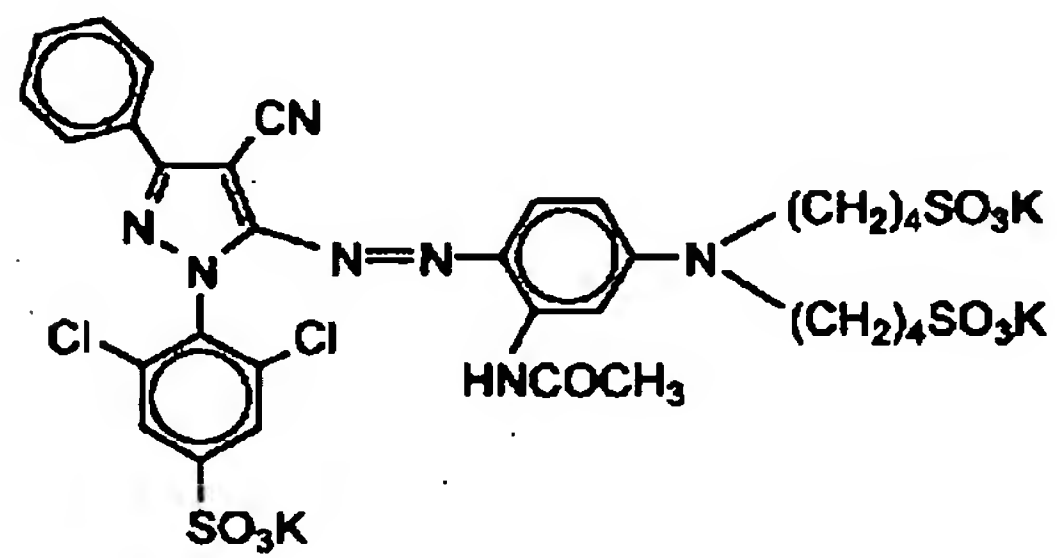
【0105】
【化31】

【0106】
【化32】

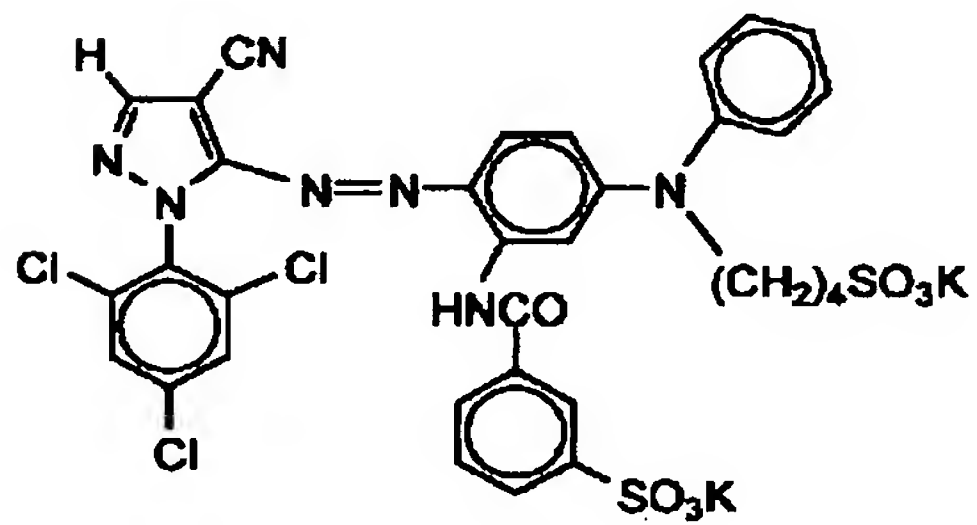
(121)



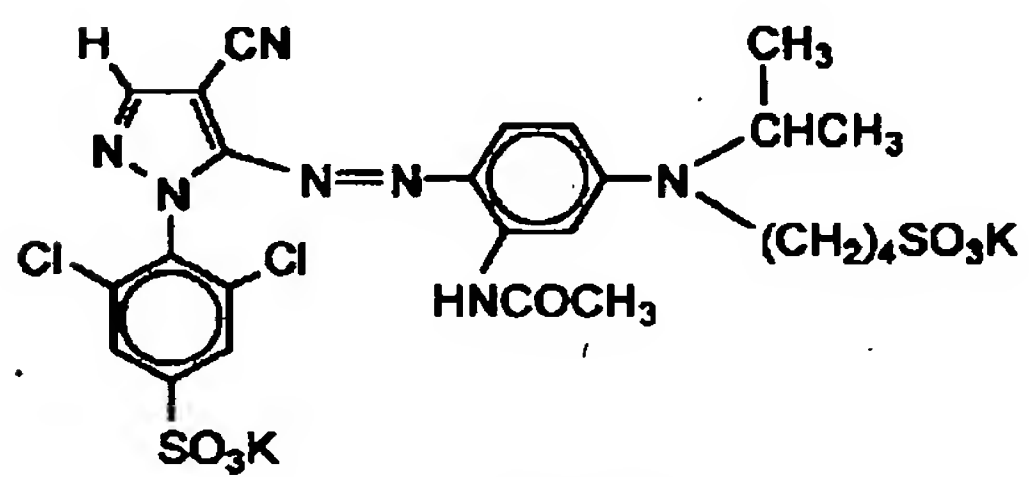
(122)



(123)



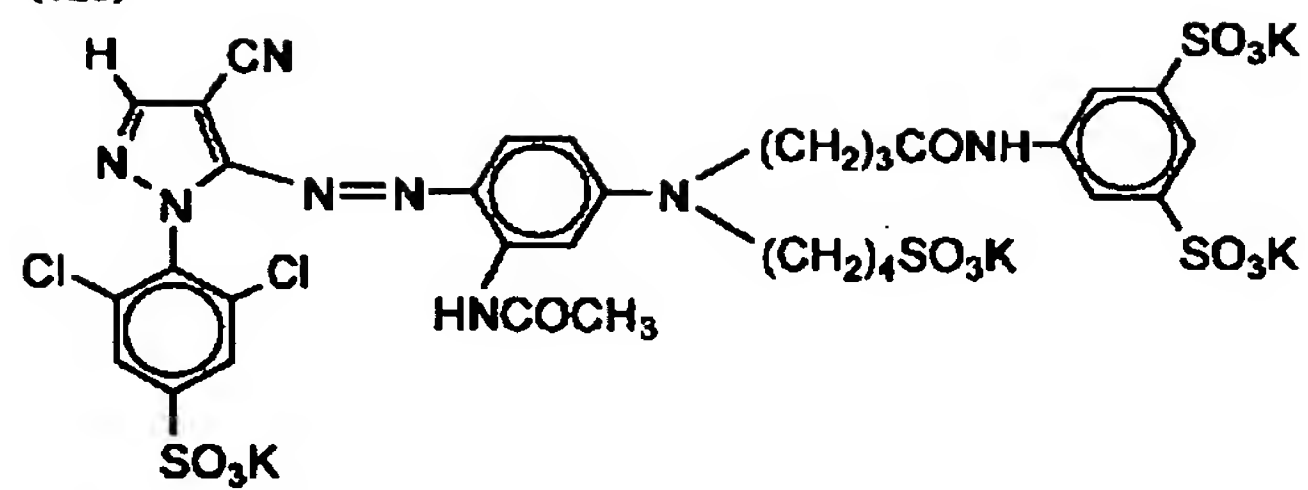
(124)



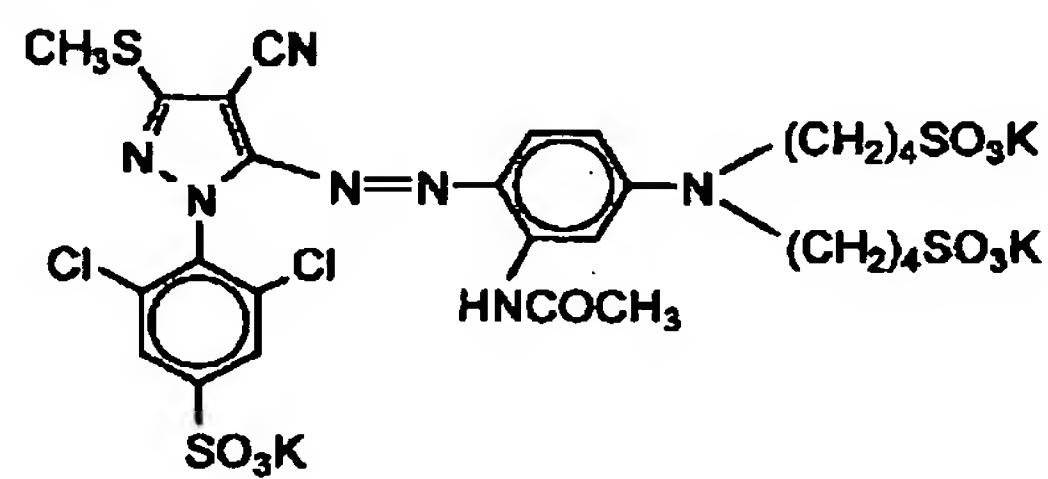
【0107】

【化33】

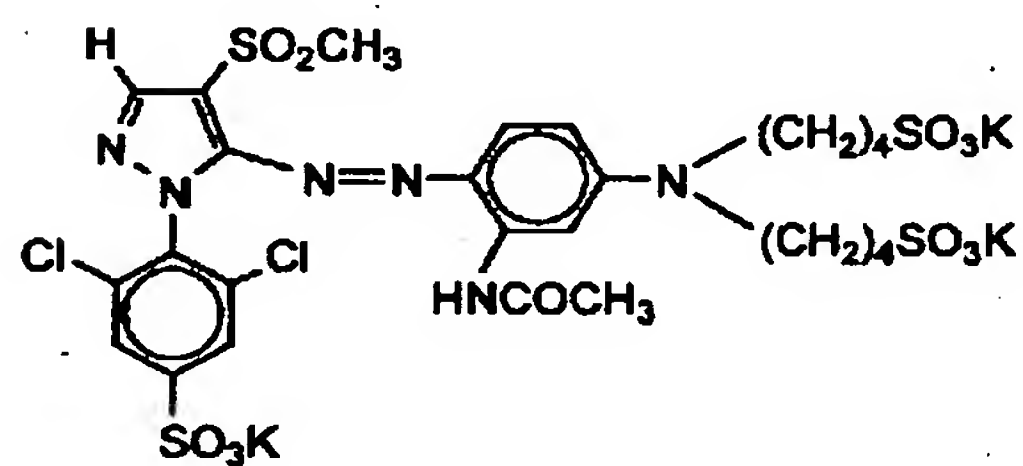
(125)



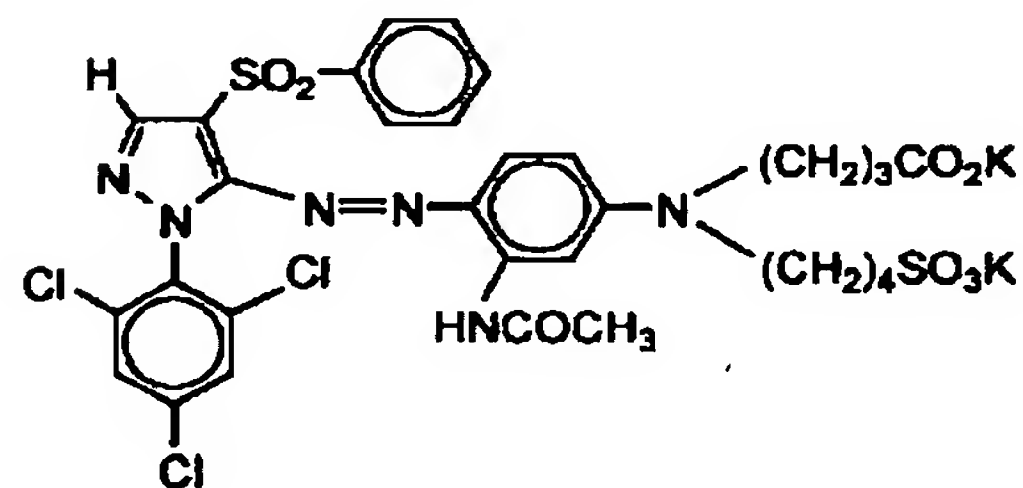
(126)



(127)



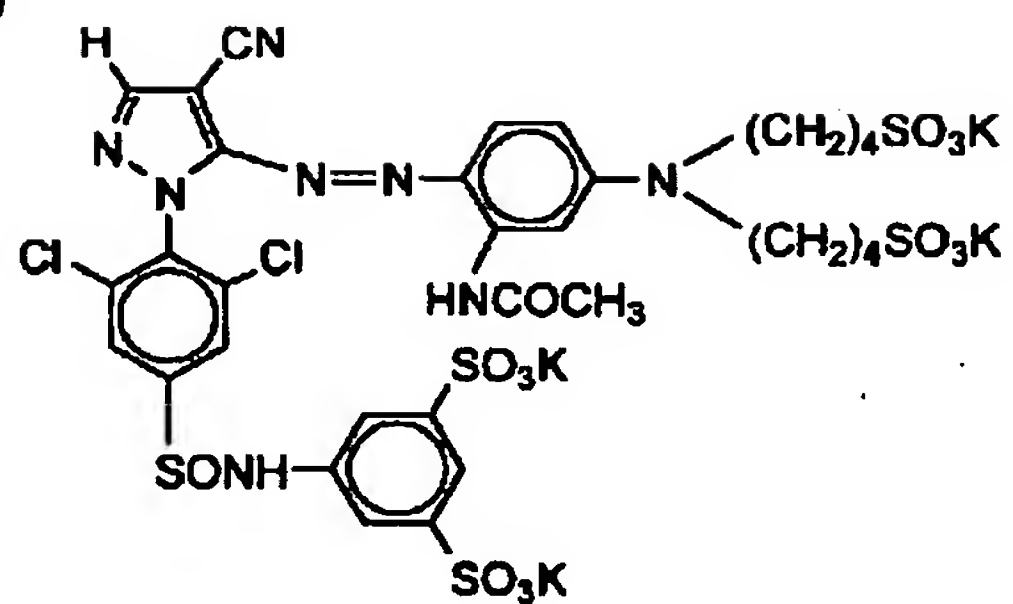
(128)



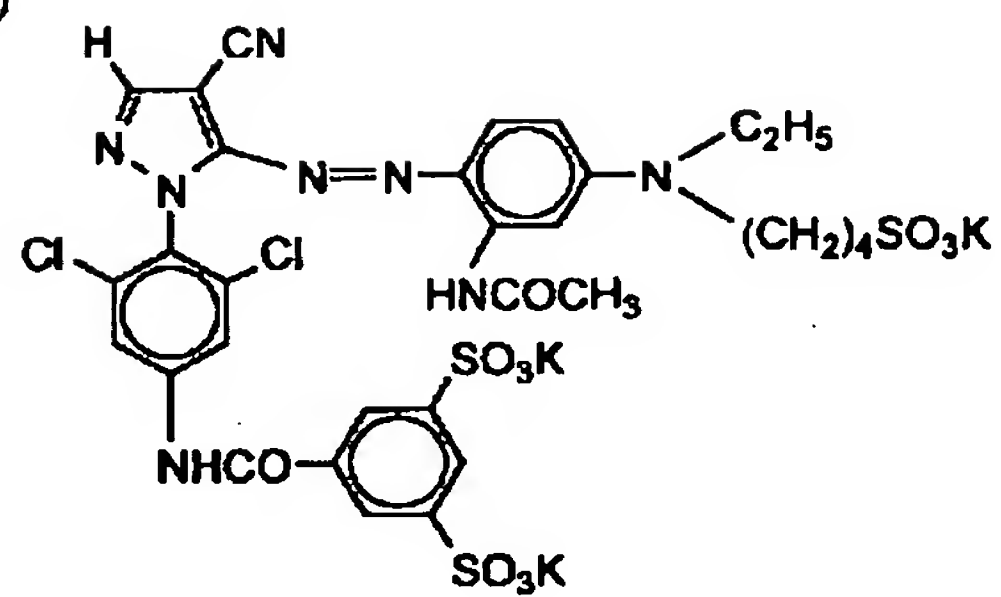
【0108】

【化34】

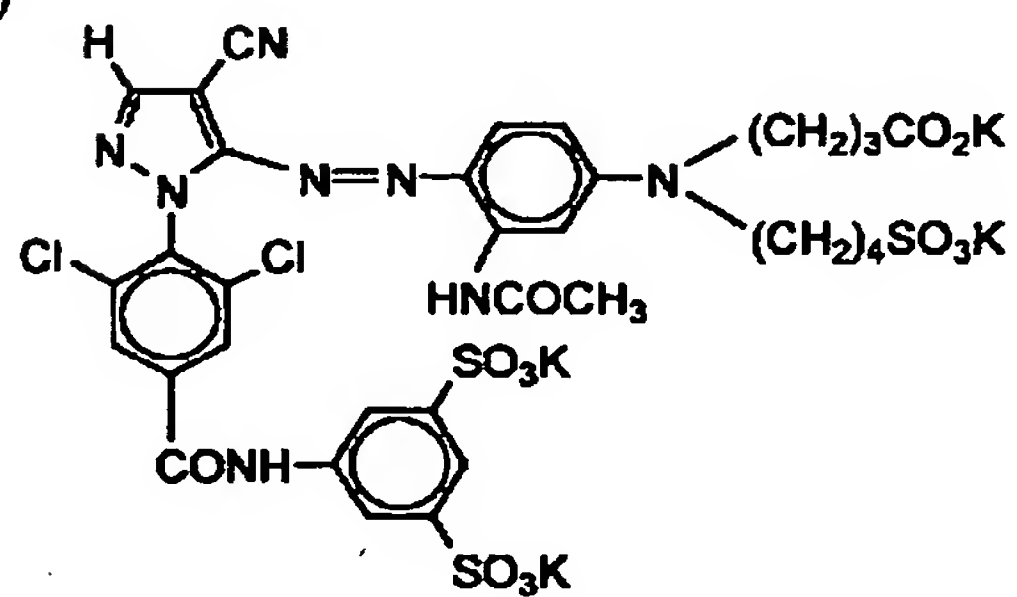
(129)



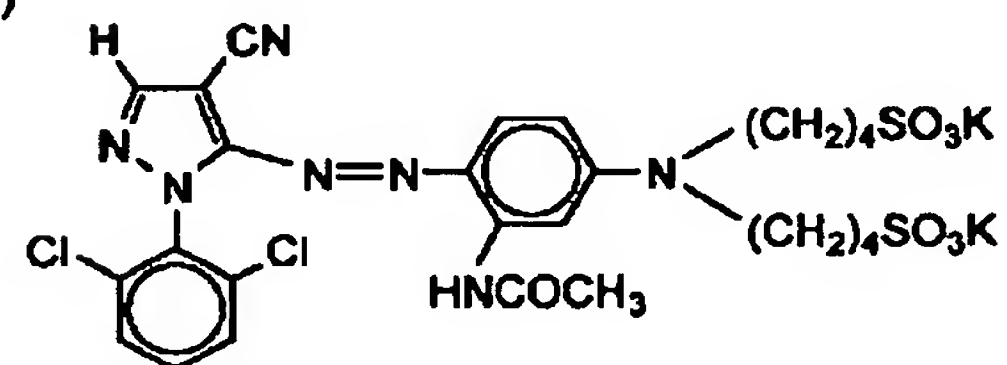
(132)



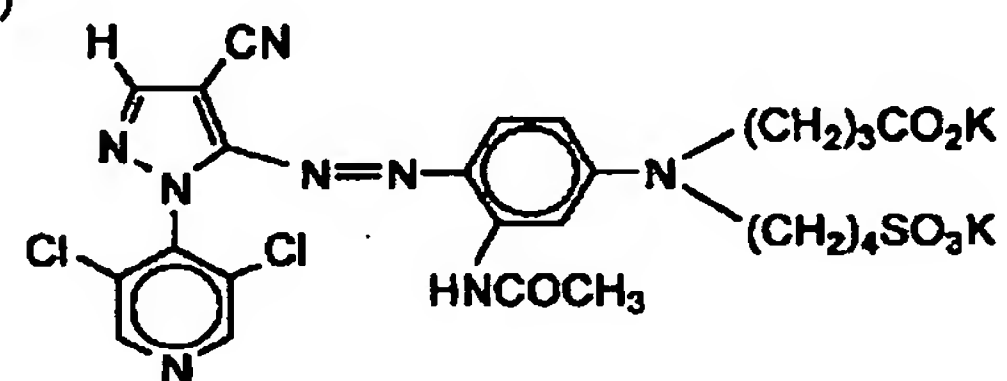
(130)



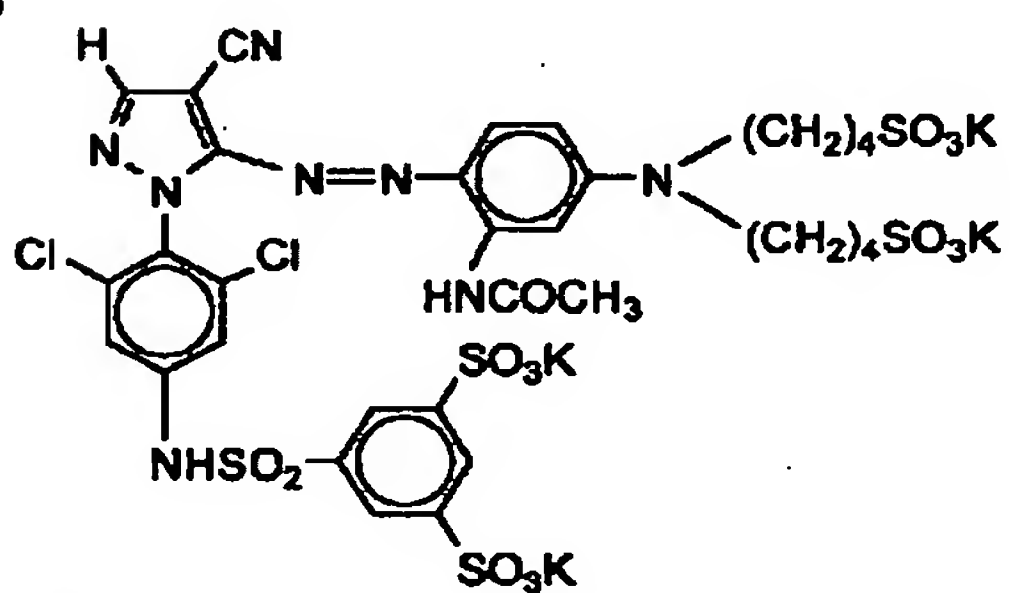
(133)



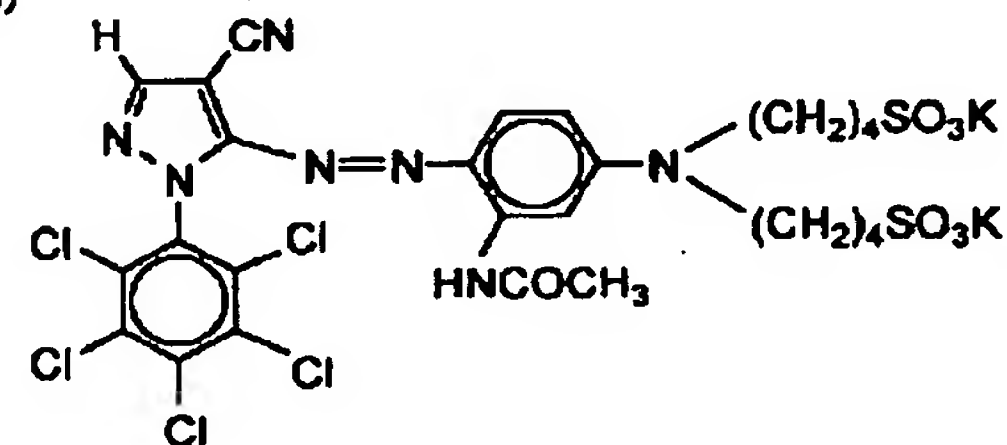
(134)



(131)



(135)



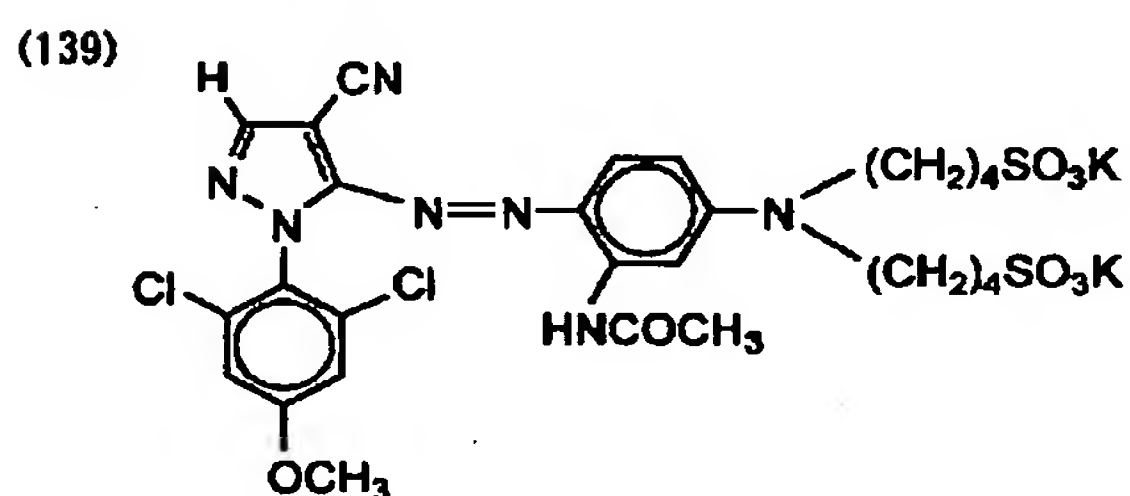
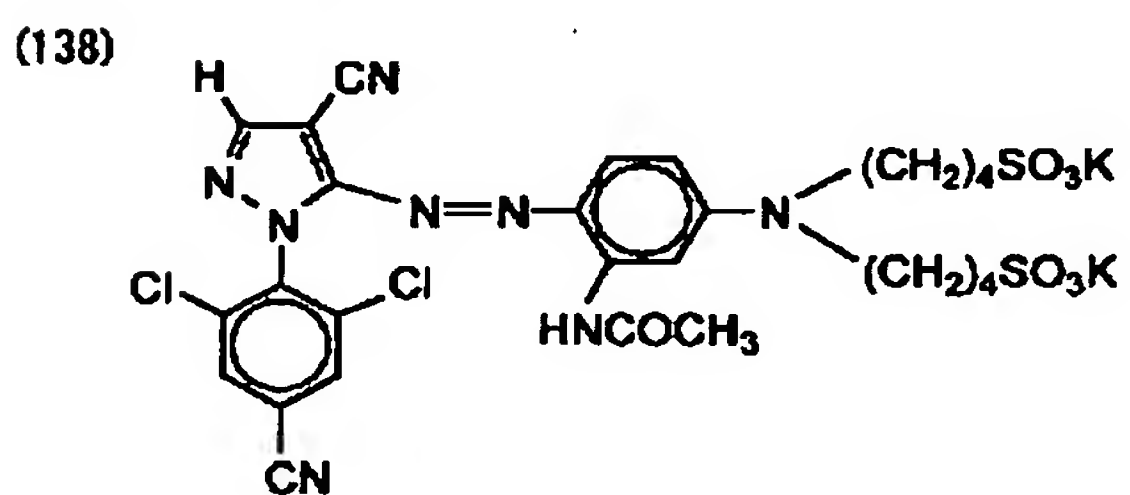
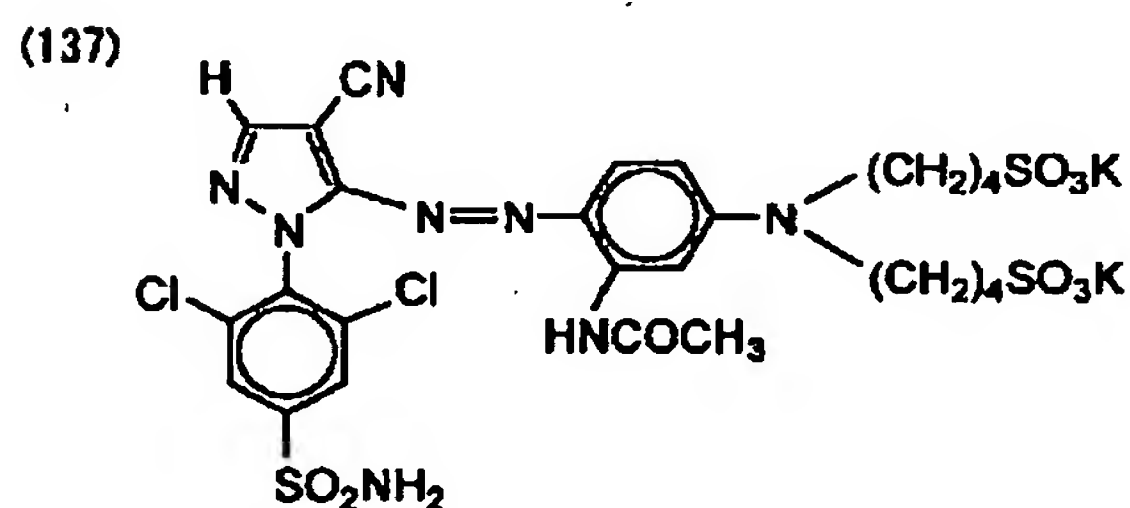
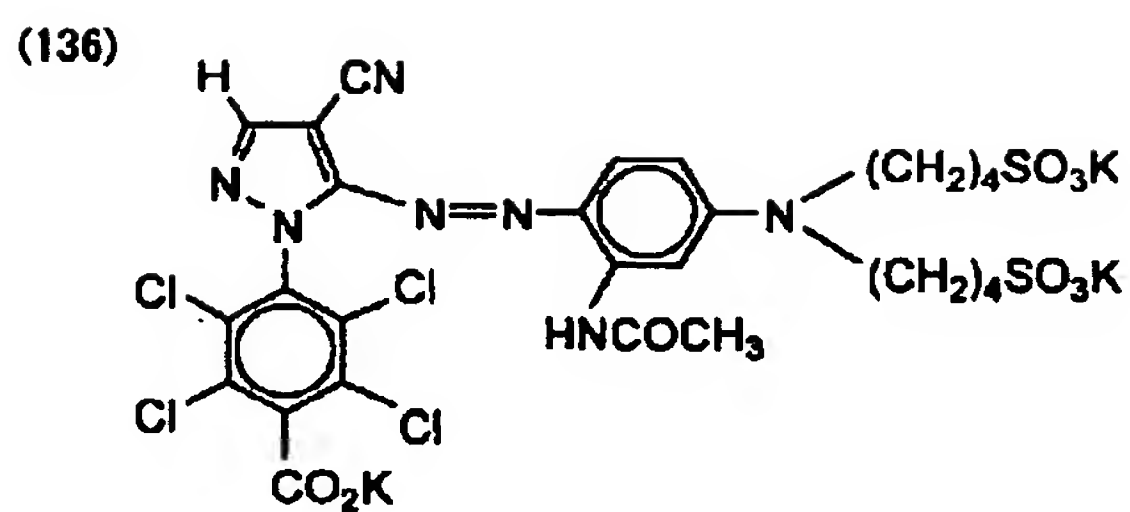
【0109】

【化35】

30

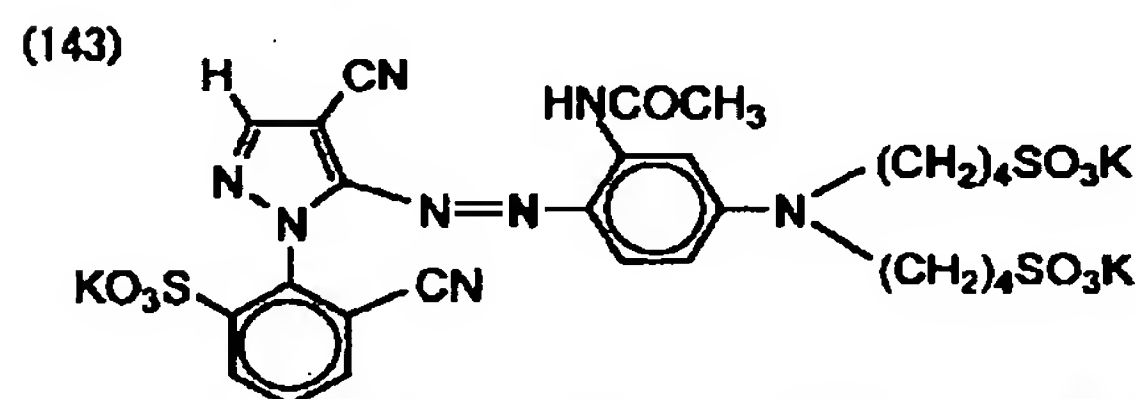
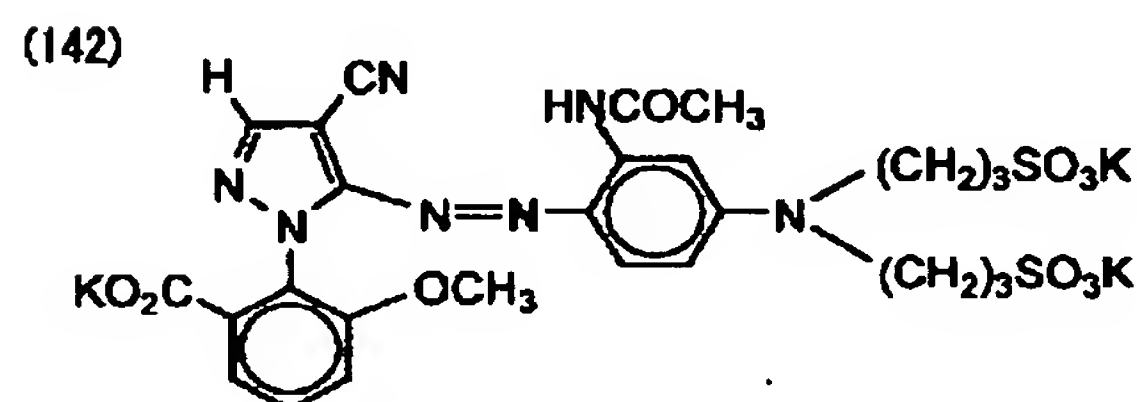
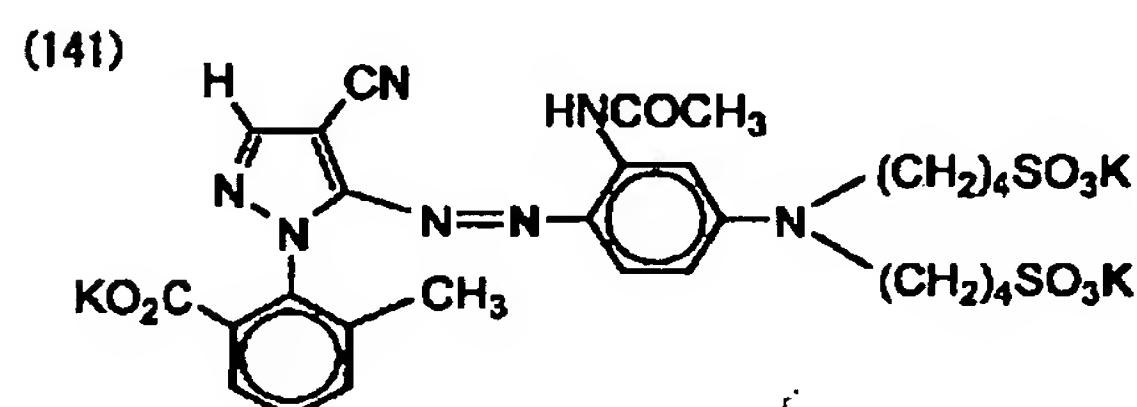
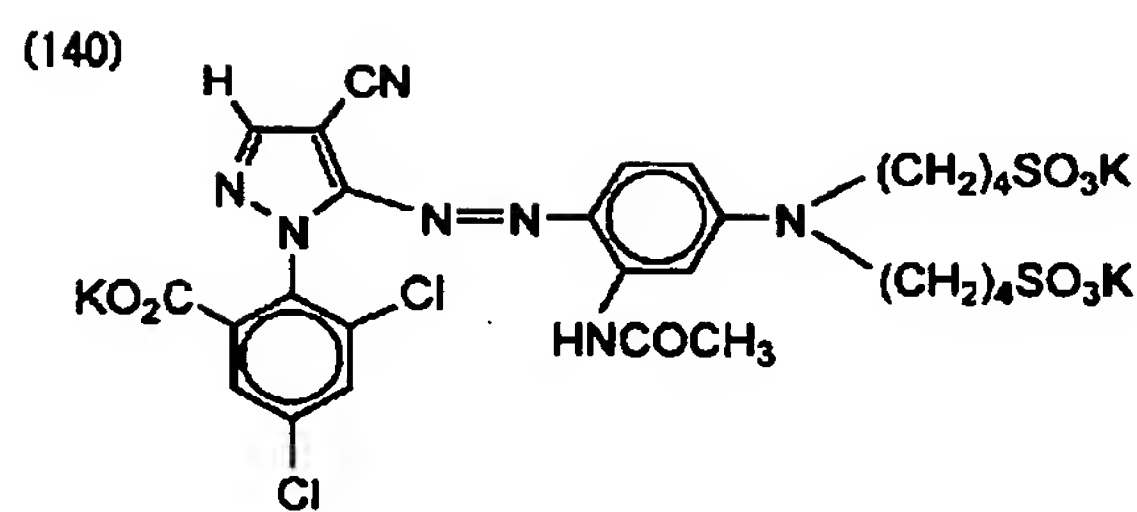
【0110】

【化36】



【0111】

【化37】



【0112】本発明のインクジェット記録用インク組成物中に、前記アゾ色素を0.2重量%～20重量%、より好ましくは0.5重量%～15重量%含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記アゾ色素とともにフルカラーの画像を得るため色調を整えるために、他の色素を併用してもよい。他の色素としては、イエロー染料、マゼンダ染料、シアン染料等が挙げられ、その具体例を以下に挙げる。

【0113】イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さ

らにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0114】マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0115】シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することが出来る。

【0116】次に本発明のインク組成物に用いることが出来る一般式(1)～(8)で表される化合物について詳細に説明する。一般式(1)～(8)及び一般式

(a)において、R11～R15、R21、R22、X31、Y31、Z31、R31、R32、R41～R44、R51、R52、R53、R61、R62、R71～R78、及びR81～R88で表されるアルキル基は、炭素数1～20が好ましく、置換基〔例えば、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、オクチルオキシ、フェノキシエトキシ)、アリーロキシ基(例えばフェノキシ)、エステル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、

ドデシルオキシカルボニル)、カルボニルオキシ基(例えば、エチルカルボニルオキシ、ヘプチルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルオキシ)、アミノ基(例えば、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ)、アリール基(例えば、フェニル、トリル、4-メトキシフェニル)、カルボンアミド基(例えば、メチルカルボニルアミド、フェニルカルボニルアミド)、カルバモイル基(例えば、エチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド)、スルファモイル基(例えば、ブチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、メチルオクチルアミノスルホニル)、カルボキシ基、スルホン酸基〕を有していてもよい。具体的には、メチル、エチル、プロピル、i s o -プロピル、n-ブチル、s e c -ブチル、t-ブチル、ペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル、フェネチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビスクロ〔2, 2, 2〕オクチル等の基及び上述の置換基を有する基を挙げることができる。

【0117】R11～R15、R21、R22、T、X31、Y31、Z31、R31、R32、R41～R44、Q、R52、R53、R61、R62、R71～R78、及びR81～R88で表されるアリール基は、炭素数6～10が好ましく、置換基〔例えば、アルキル基(メチル、エチル、プロピル、i s o -プロピル、ブチル、s e c -ブチル、t-ブチル、ペンチル、t-ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル)及び前記のアルキル基が有してもよい置換基として挙げた基〕を有していてもよい。アリール基として具体的には、フェニル、ナフチルを挙げることができる。R11～R15、R21、R22、R31、R32、R41～R44、R81～R86で表されるアルケニル基は、炭素数3～20が好ましく、アリル、2-ブテニル、3-ブテニル、オレイルを挙げることができ、これらは前記アルキル基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0118】R11～R15、R21、R22、X31、Y31、Z31、R31、R32、R41～R44、R81～R86で表されるアルコキシ基は、炭素数1～20が好ましく、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、イソブトキシ、n-オクトキシ、イソオクトキシ、ドデシルオキシ、ベンジルオキシ、オクタデシルオキシ等を挙げることができ、これらは前記したアルキル基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。R11～R15、R21、R22、T、X31、Y31、Z31、R31、R32、R41～R44、R81～R86で表されるアリールオキシ基は、炭素数6～10が好ましく、例えばフェノキシ、ナフトキシを挙げることができ、これらは前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

い。

【0119】R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、X₃₁、Y₃₁、Z₃₁、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるアルキルチオ基は、炭素数1～20が好ましく、例えば、メチルチオ、ヘキシルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ等を挙げることができる。R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、X₃₁、Y₃₁、Z₃₁、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるアリールチオ基は、炭素数6～10が好ましく、例えば、フェニルチオ、ナフチルチオを挙げることができる。これらのアルキルチオ基及びアリールチオ基は前記したアルキル基又はアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0120】R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるアミノ基は、炭素数0～40の置換もしくは無置換のアミノ基が好ましく、例えば無置換のアミノ、メチルアミノ、ジメシルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、ジヘキシルアミノ、ジステアリルアミノ、ジイソブチルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ、ホルムアミド、アセチルアミノ、ヘキサノイルアミノ、デカノイルアミル、ステアロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、メタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、ノナンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ドデカンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、メトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、カルバモイルアミノ、シクロヘキシルカルバモイルアミノ、ジエチルカルバモイルアミノ等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0121】R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるカルバモイル基は、炭素数1～20が好ましく、例えば無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、プロピルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、オクチルカルバモイル、ドデシルカルバモイル、ヘキサデシルカルバモイル、オクタデシルカルバモイル、フェニルカルバモイル等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるスルファモイル基は、炭素数0～20が好ましく、無置換のスルファモイル、エチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、ヘプチルスルファモイル、テトラデシルスルファモイル、ジブチルスルファモイル、オクタデシルスルファモイル、フェニルスルファモイル等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0122】R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるアシルオキシ基は、炭素数2～20が好ましく、アセチルオキシ、ヘキサノイルオキシ、デカノイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベ

ンゾイルオキシ等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるオキシカルボニル基は、炭素数2～20が好ましく、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるスルホニル基は、炭素数1～20が好ましく、メタンスルホニル、ペンタンスルホニル、デカンスルホニル、オクタデカンスルホニル、ベンゼンスルホニル等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0123】R₁₁～R₁₅、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるスルフィニル基は、炭素数1～20が好ましく、メタンスルフィニル、ペンタンスルフィニル、デカンスルフィニル、ヘキサデカンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるアシル基は、炭素数1～20が好ましく、アセチル、ブタノイル、ピバロイル、オクタノイル、ヘキサデカノイル、ベンゾイル等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0124】R₁₁～R₁₅、R₂₁、R₂₂、R₃₁、R₃₂、R₄₁～R₄₄、R₈₁～R₈₆で表されるハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素等を挙げることができる。R₁₁～R₁₅、T、X₃₁、Y₃₁、Z₃₁、R₄₁～R₄₄、Q、及びR₈₁～R₈₆で表されるヘテロ環は、フラン、チオフエン、インドール、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ピリジン等を挙げることができる。前記したアリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。

【0125】X₅₁とY₅₁、X₆₁とY₆₁、X₇₁とY₇₁が連結して形成される5又は6員環は、酸性核として知られる環が好ましく、例えば2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、ヒダントイン、2-チオヒダントイン、4-チオヒダントイン、2, 4-オキサゾリジンジオン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、インダンジオン、ヒドロキシピリドン、フラノン、1, 3-シクロヘキサジオン、メルドラム酸等を挙げることができる。前記アリール基が有してもよい置換基として挙げた基で置換されていてもよい。R₆₁とR₆₂が連結して形成される5又は6員環としては、ピロリジン、ピペリジン、モルホリンなどを挙げることができる。尚、一般式(2)におい

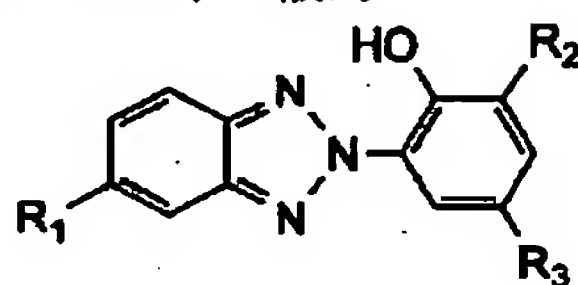
て好ましくはTはアリール基である。

【0126】以下に一般式(1)～(8)で表される紫外線吸収剤の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、一般式(1)に該当する化合物には、1-1～1-21が、一般式(2)に該当する化合物には、2-1～2-18が、一般式(3)に該当する化合物には、3-1～3-50が、一般式(4)に該当する化合物には、4-1及び4-2が、一般式

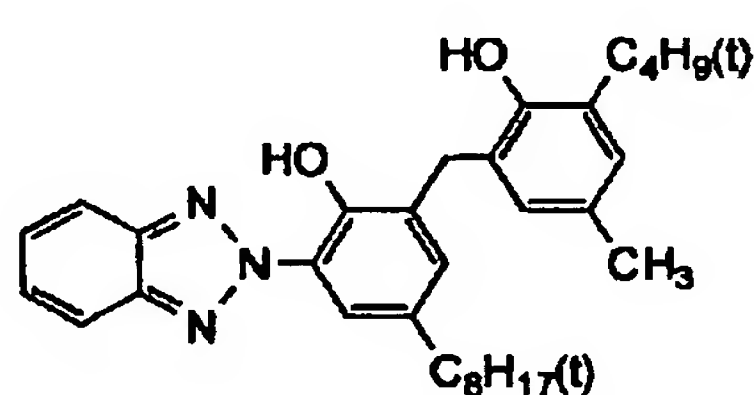
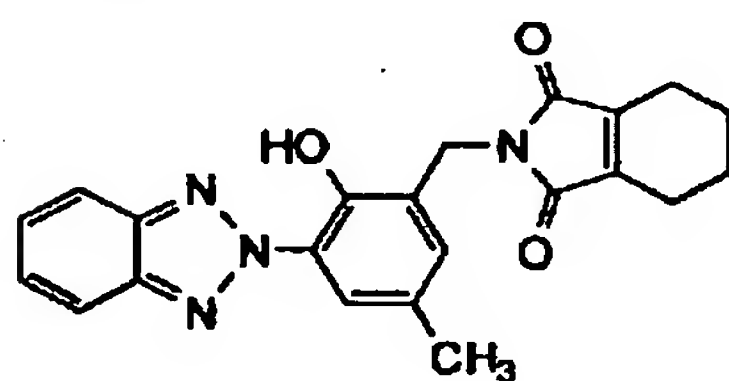
(5)に該当する化合物には、5-1～5-12が、一般式(6)に該当する化合物には、6-1～6-8が、一般式(7)に該当する化合物には、7-1～7-7が、一般式(8)に該当する化合物には、8-1～8-3が、参照番号として付されている。

【0127】

【化38】



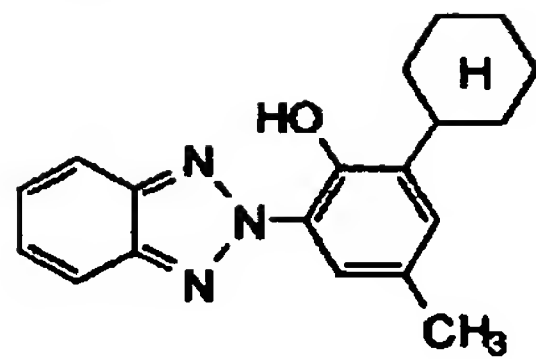
	R ₁	R ₂	R ₃
1-1	H	H	(t)C ₈ H ₁₇
1-2	H	(t)C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₈ H ₁₇
1-3	H	C(CH ₃) ₂ Ph	(t)C ₈ H ₁₇
1-4	H	C(CH ₃) ₂ Ph	C(CH ₃) ₂ Ph
1-5	H	H	CH ₃
1-6	H	(t)C ₅ H ₁₁	(t)C ₅ H ₁₁
1-7	H	(t)C ₉ H ₁₉	H
1-8	H	NHCOCH(CH ₃) ₂	CH ₃
1-9	Cl	(t)C ₄ H ₉	(t)C ₄ H ₉
1-10	OCH ₃	(t)C ₄ H ₉	CH ₃
1-11	Cl	(t)C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₈ H ₁₇
1-12	H	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃
1-13	SC ₁₂ H ₂₅	(t)C ₄ H ₉	(t)C ₄ H ₉
1-14			
1-15			



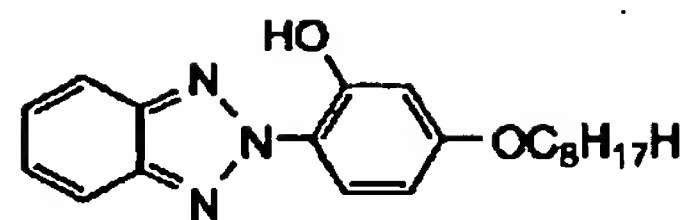
【0128】

【化39】

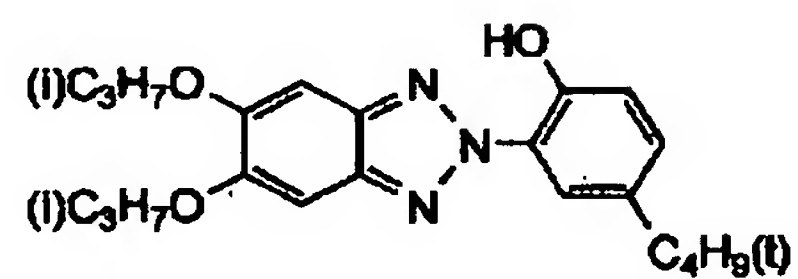
1-16



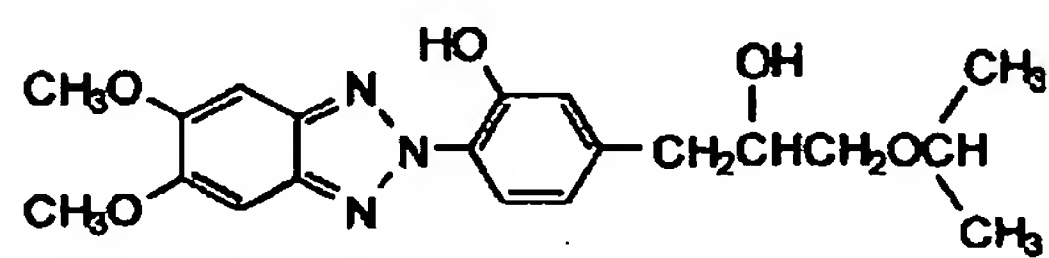
1-17



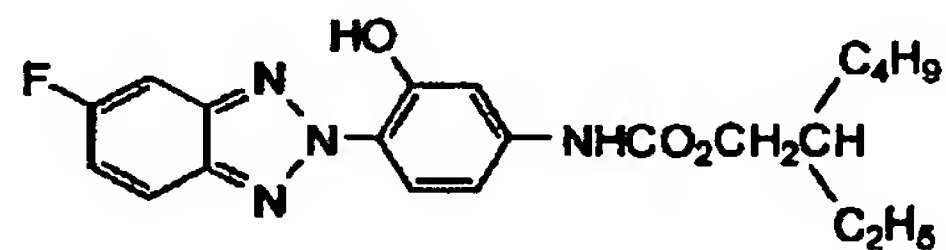
1-18



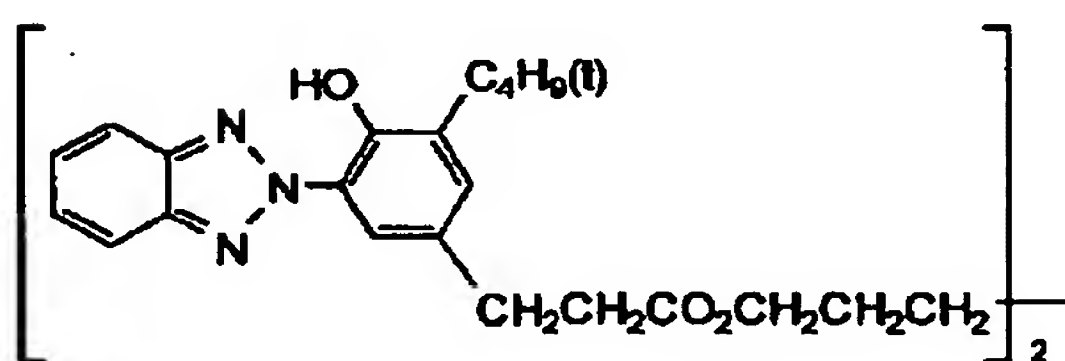
1-19



1-20

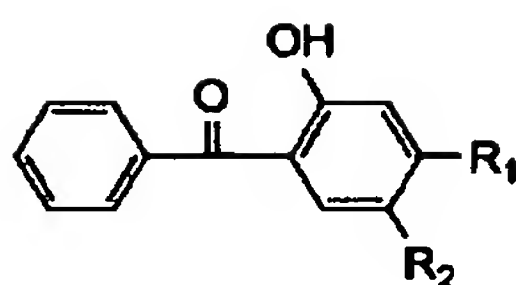


1-21

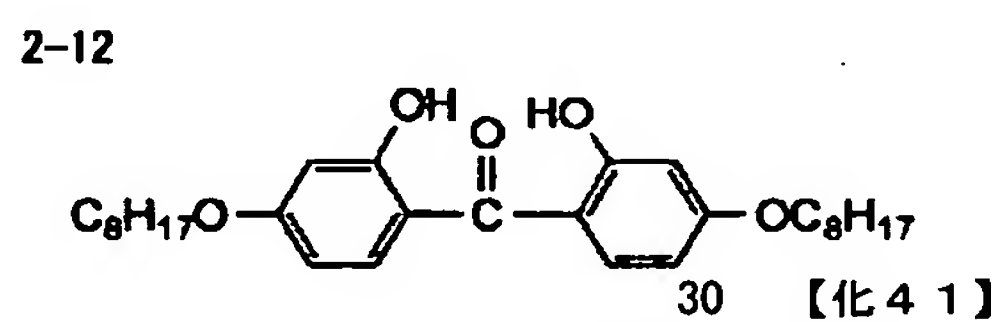
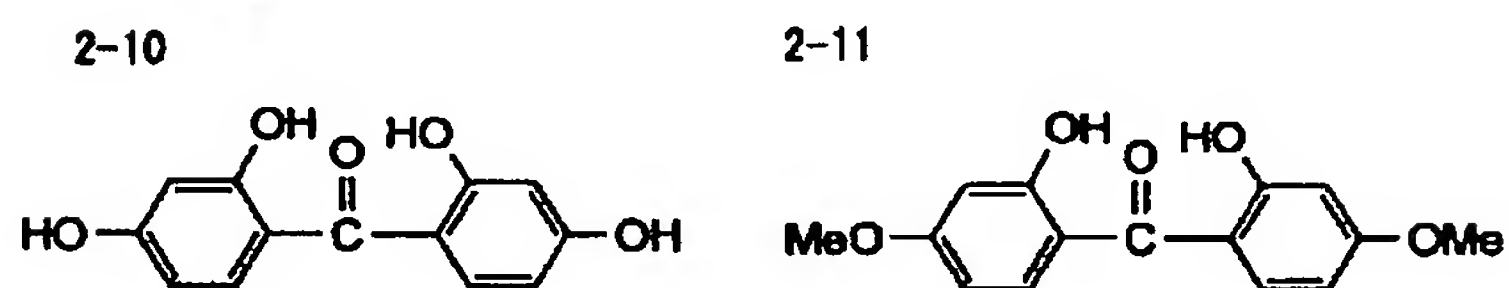
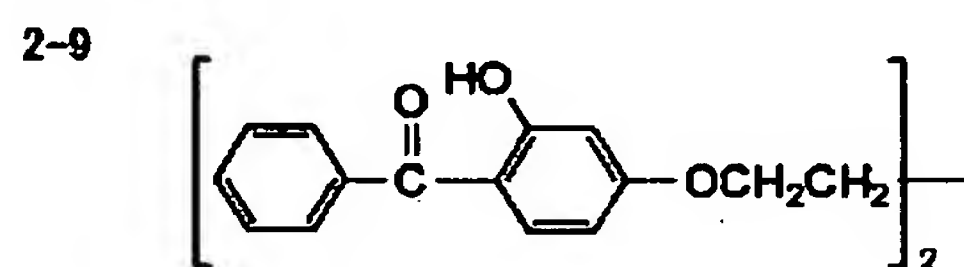


【0129】

【化40】



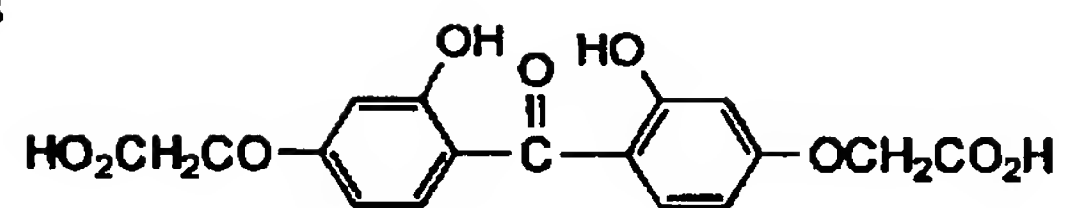
	R ₁	R ₂
2-1	OCH ₃	H
2-2	OC ₈ H ₁₇	H
2-3	OCH ₂ Ph	H
2-4	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	H
2-5	OH	COPh
2-6	O(CH ₂) ₃ CO ₂ H	H
2-7	OH	H
2-8	OCH ₃	SO ₃ H



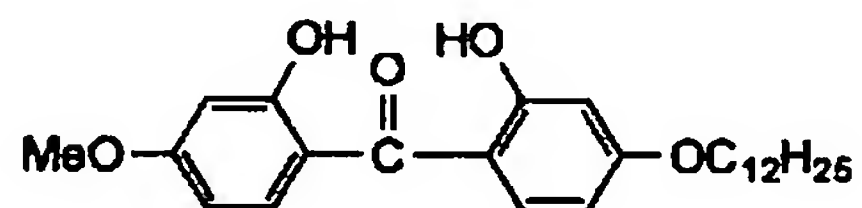
【0130】

【化41】

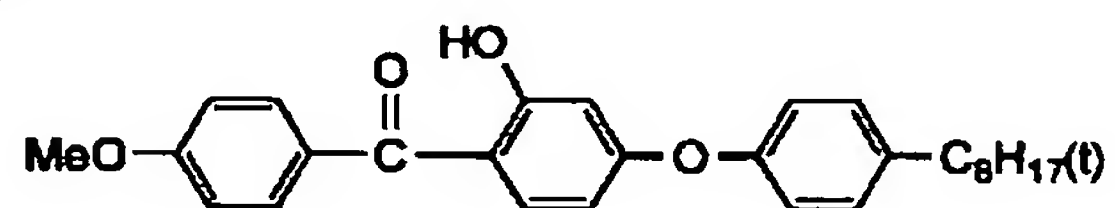
2-13



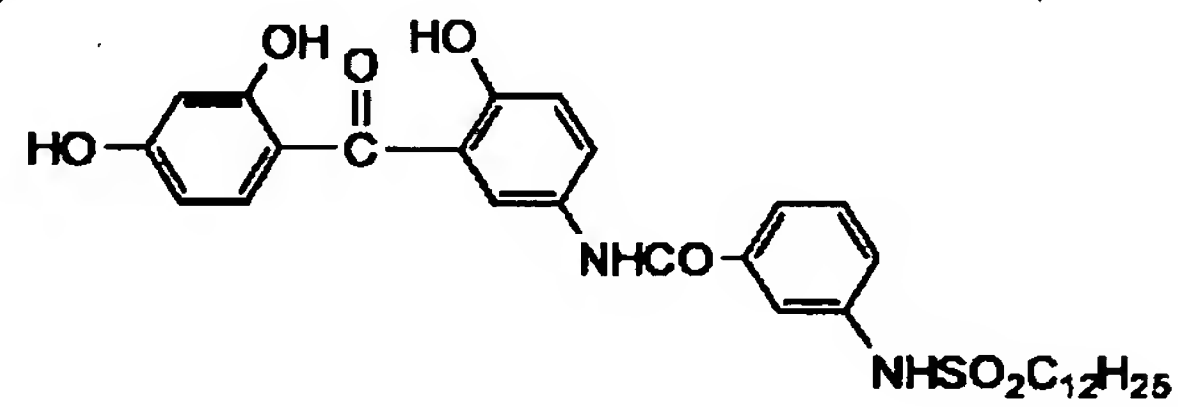
2-14



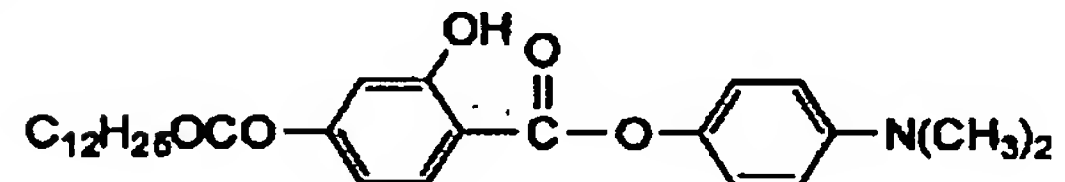
2-15



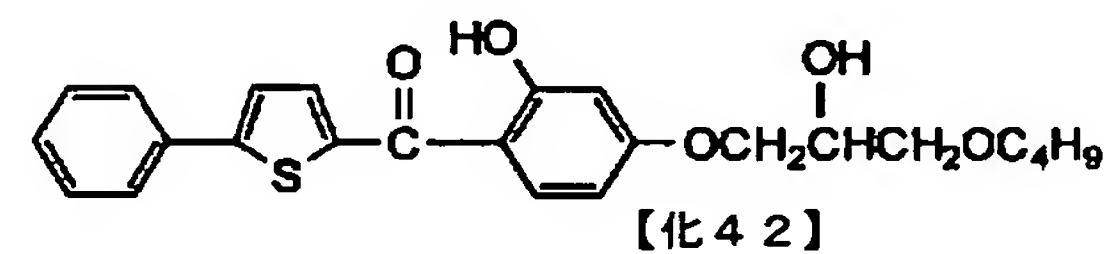
2-16



2-17



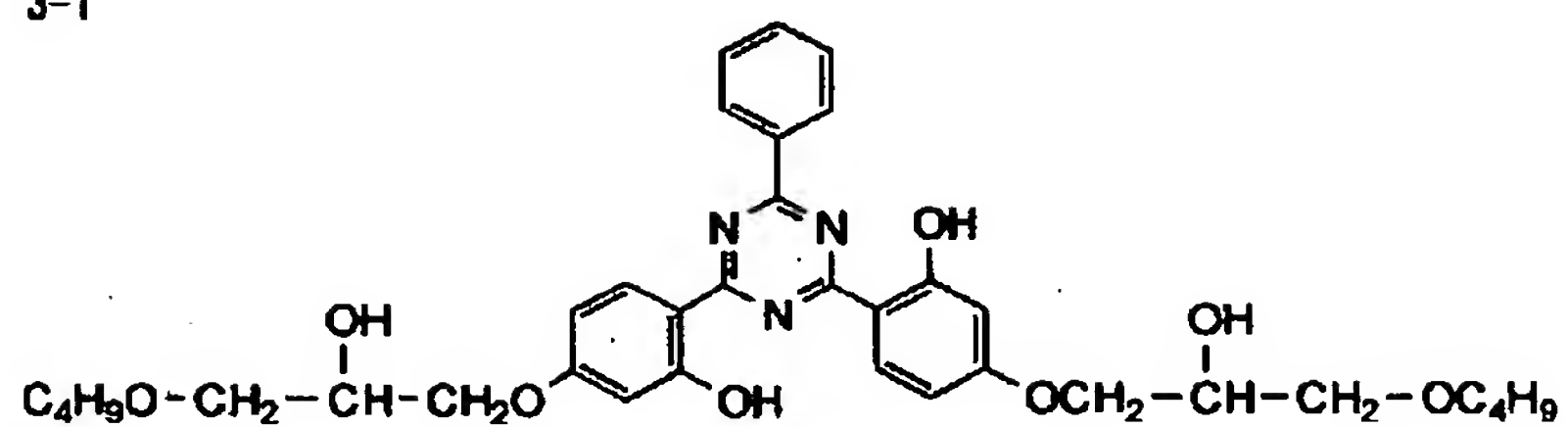
2-18



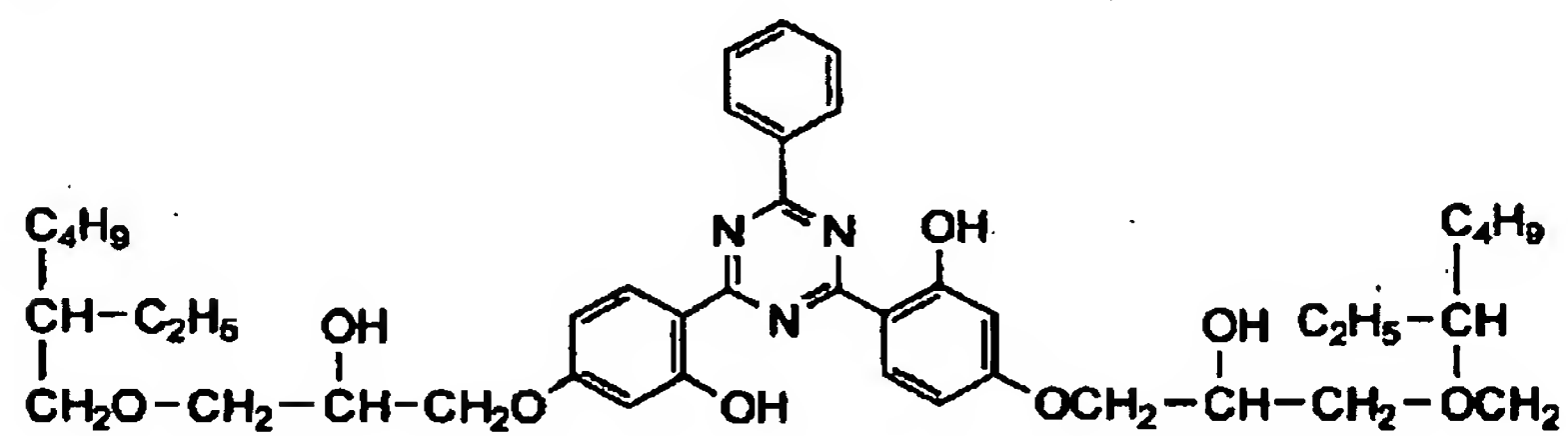
【化 4 2】

【0131】

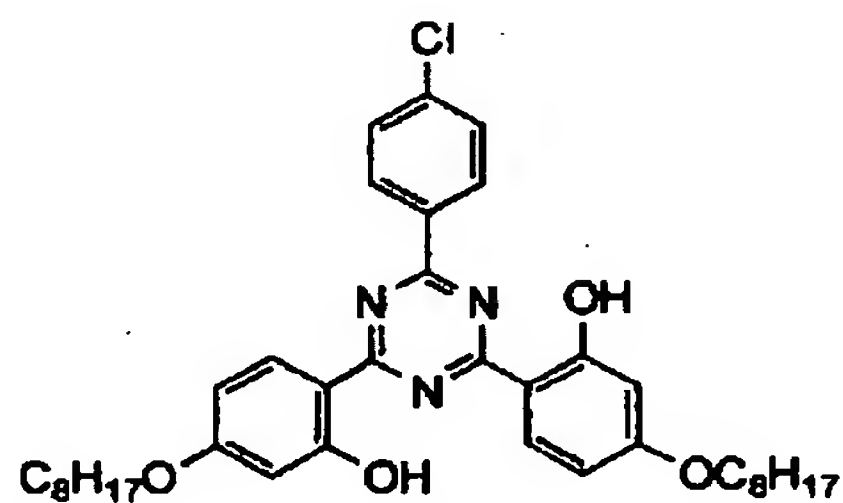
3-1



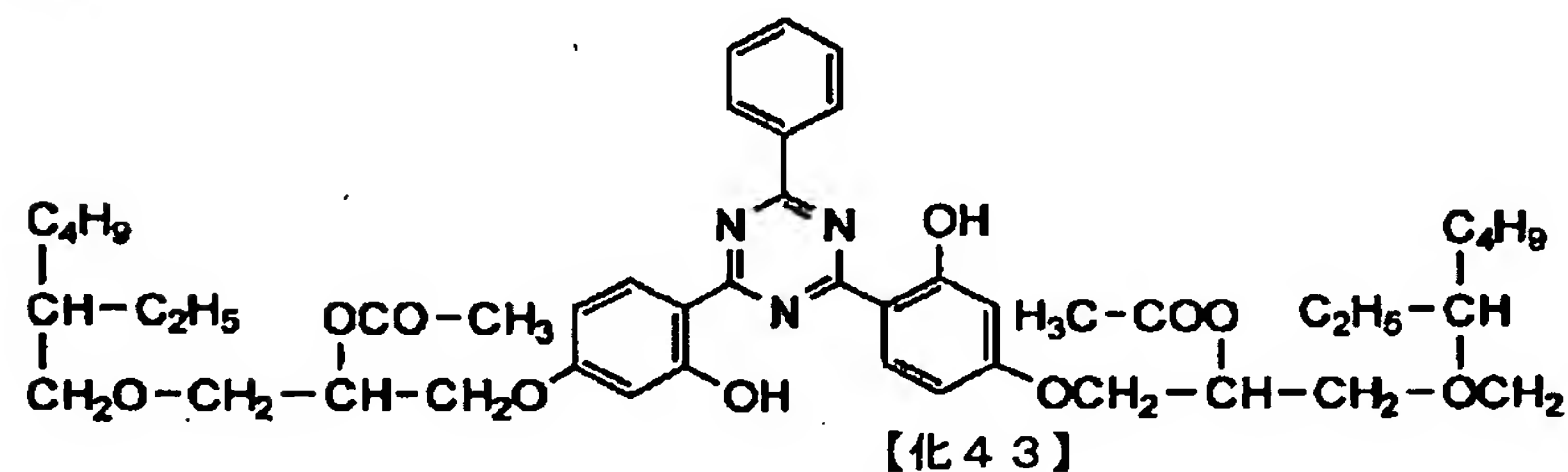
3-2



3-3



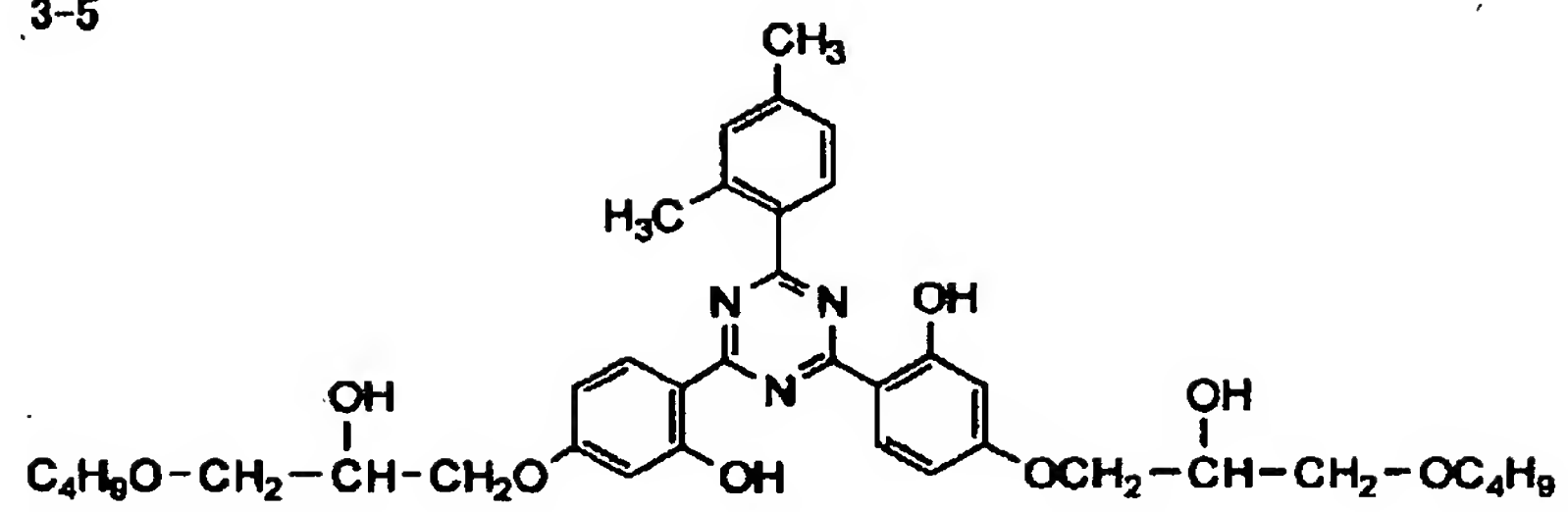
3-4



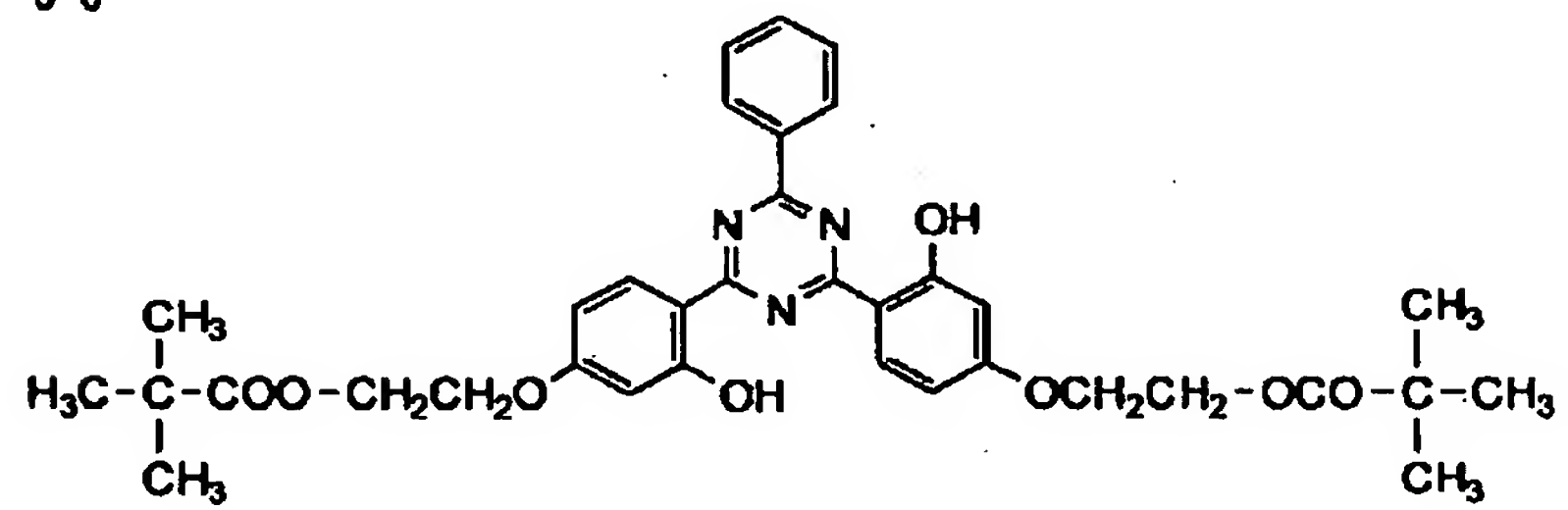
【0132】

【化43】

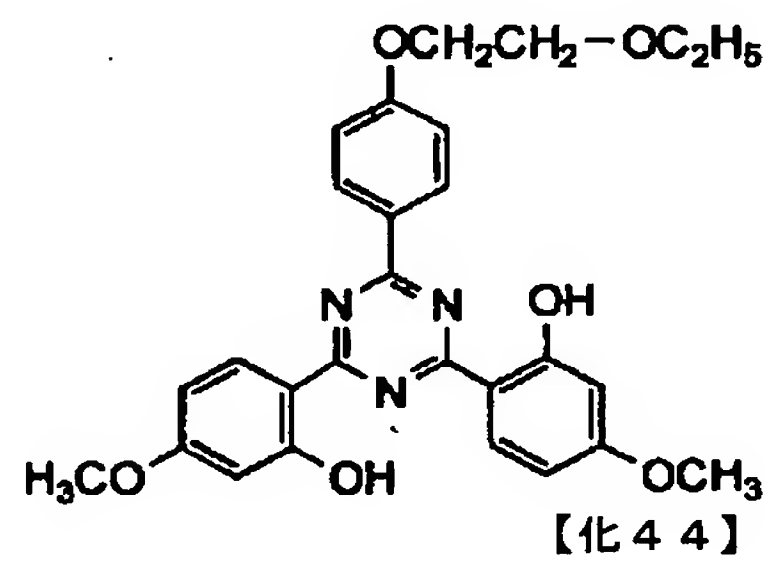
3-5



3-6



3-7



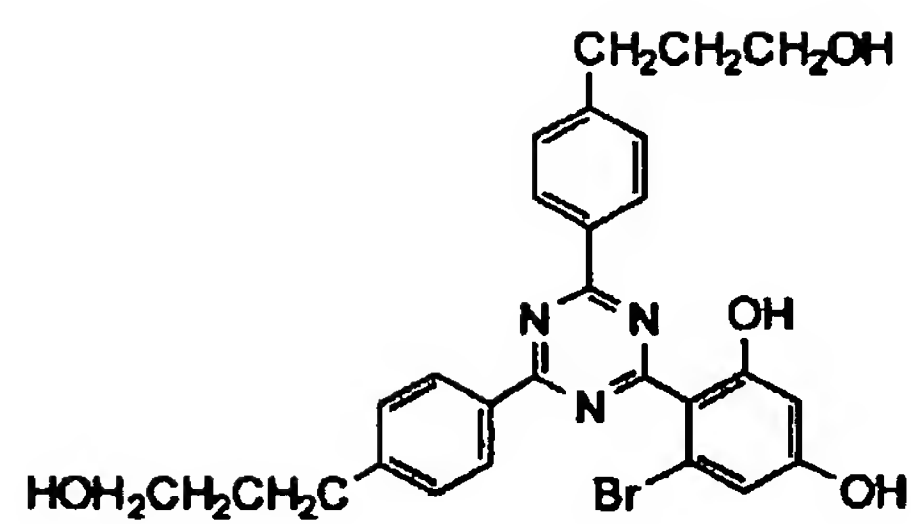
【0133】

CCCCC1CCC1COC(=O)C(O)COC2=CC=C(O)C=C2C3=NC(=NC(=N3)C4=CC=C(OC)C=C4)C5=CC=C(O)C=C5COC6=CC=C(O)C=C6COC(=O)C(O)COC7=CC=C(O)C=C7C8CCCCC8C1CCCCOC1=CC=C(C=C1C2=CC=C(C=C2)C3=C(C=C(C=C3)OC)N4=NC(=C5C(=CC=C(C=C5)OC)N=CN=C45)NCc1cc(C)c(cc1C2=NN=C(c3ccc(O)cc3COCC(O)CCOC(CC)(CC)CCCC)c4nc5ccc(C)cc5n2)c6cccc(C)c6

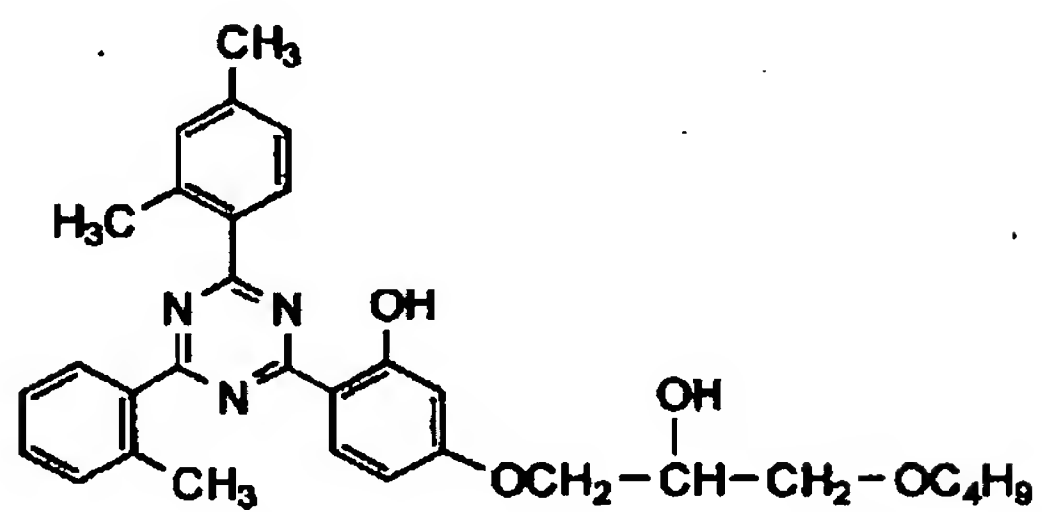
【化 45】

【0134】

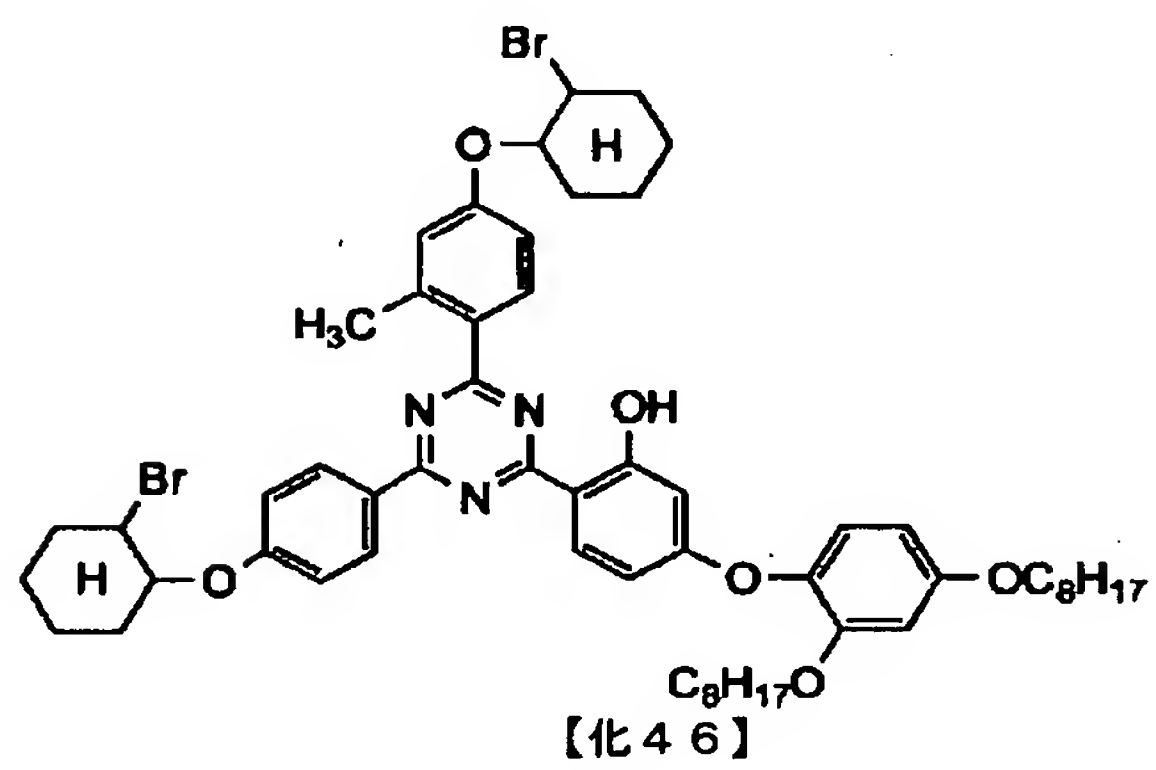
3-11



3-12

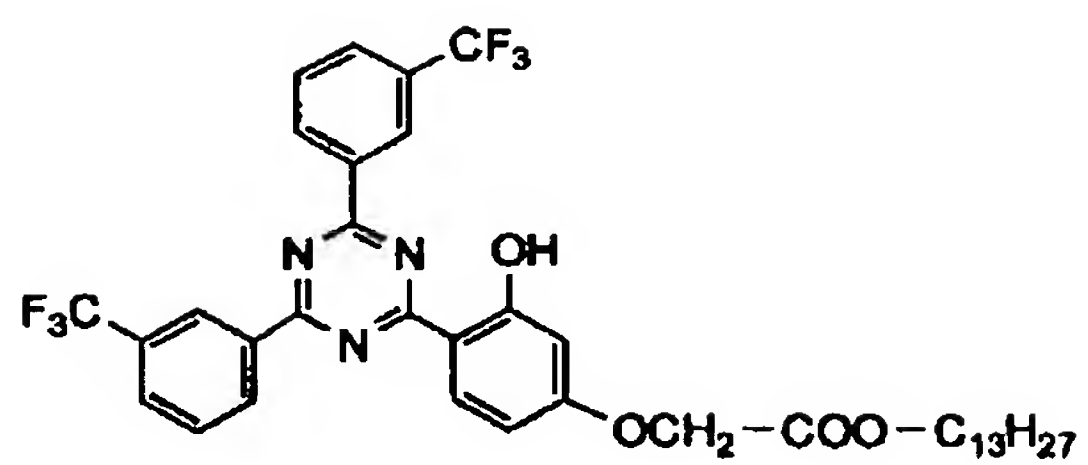


3-13

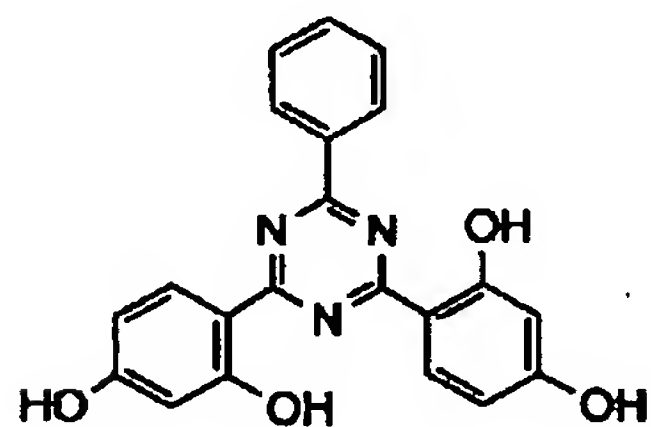


【0135】

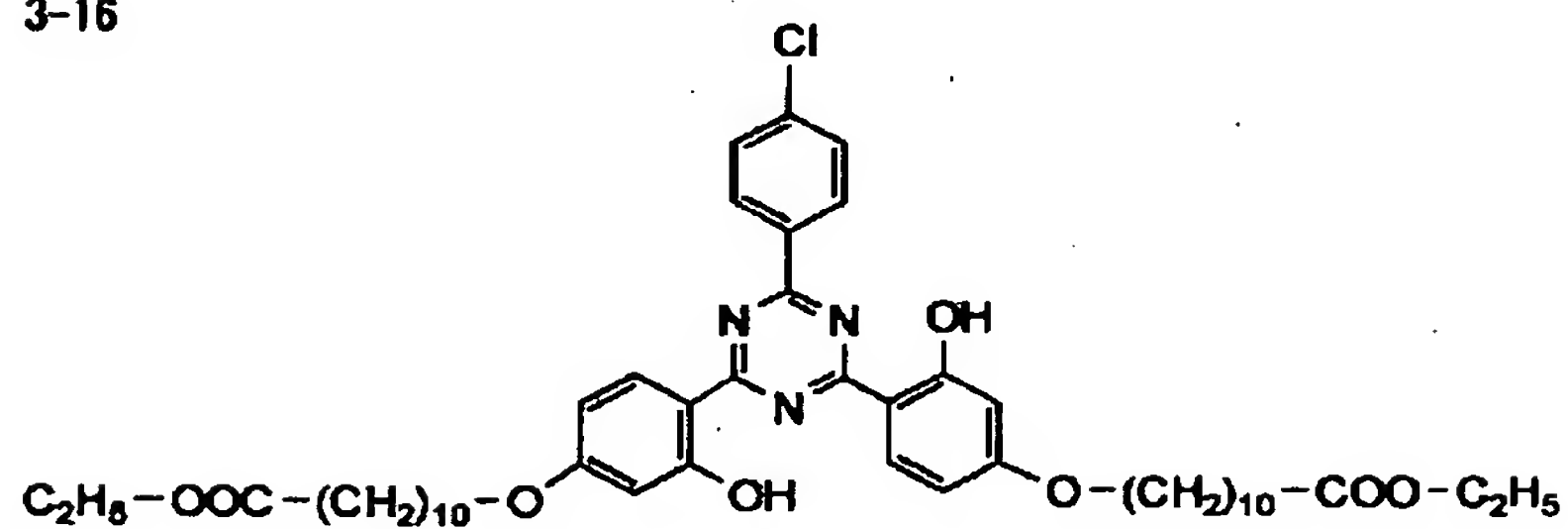
3-14



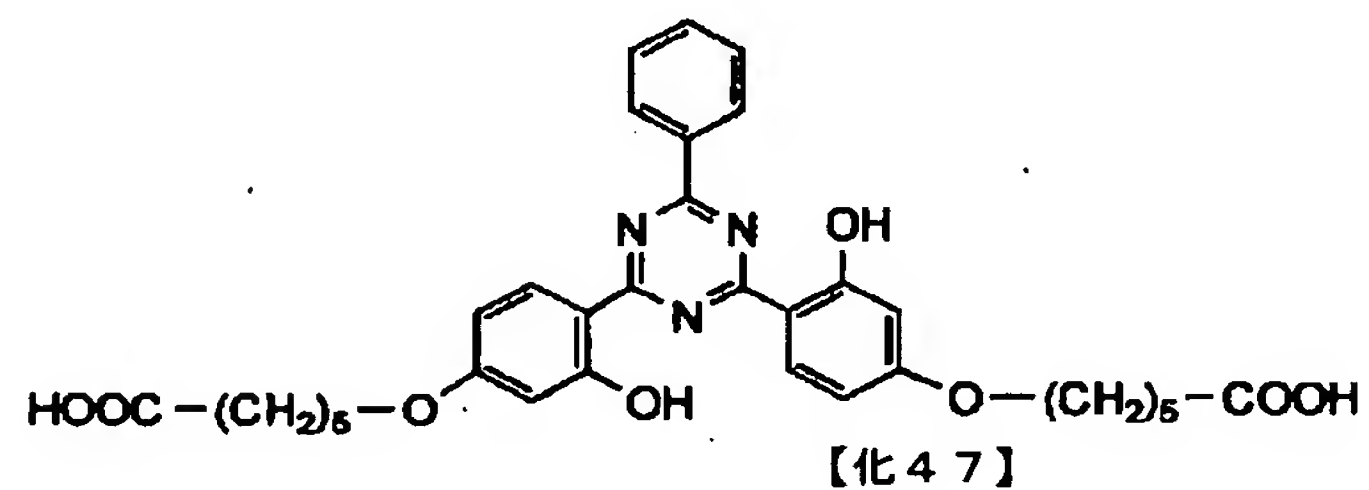
3-15



3-16



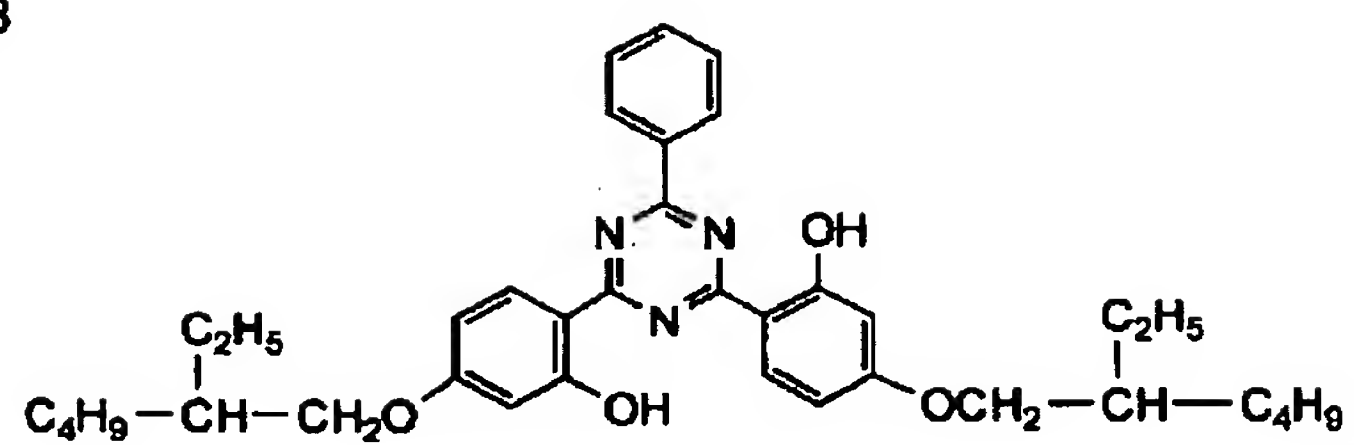
3-17



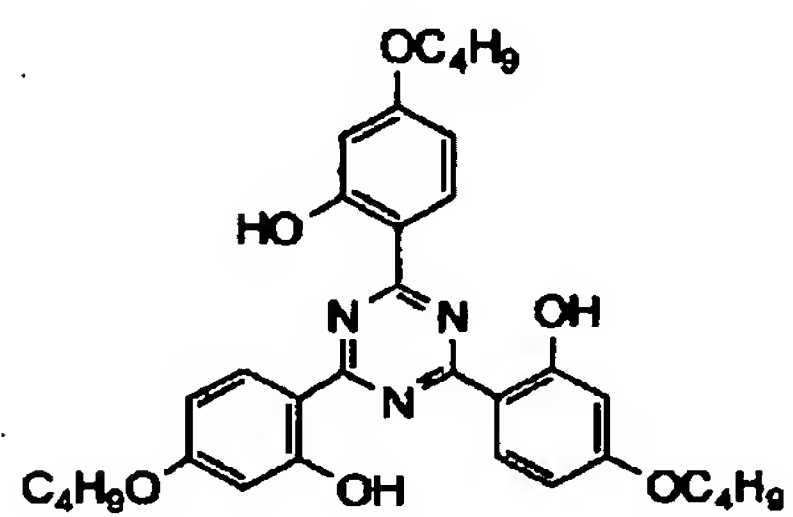
【0136】

【化47】

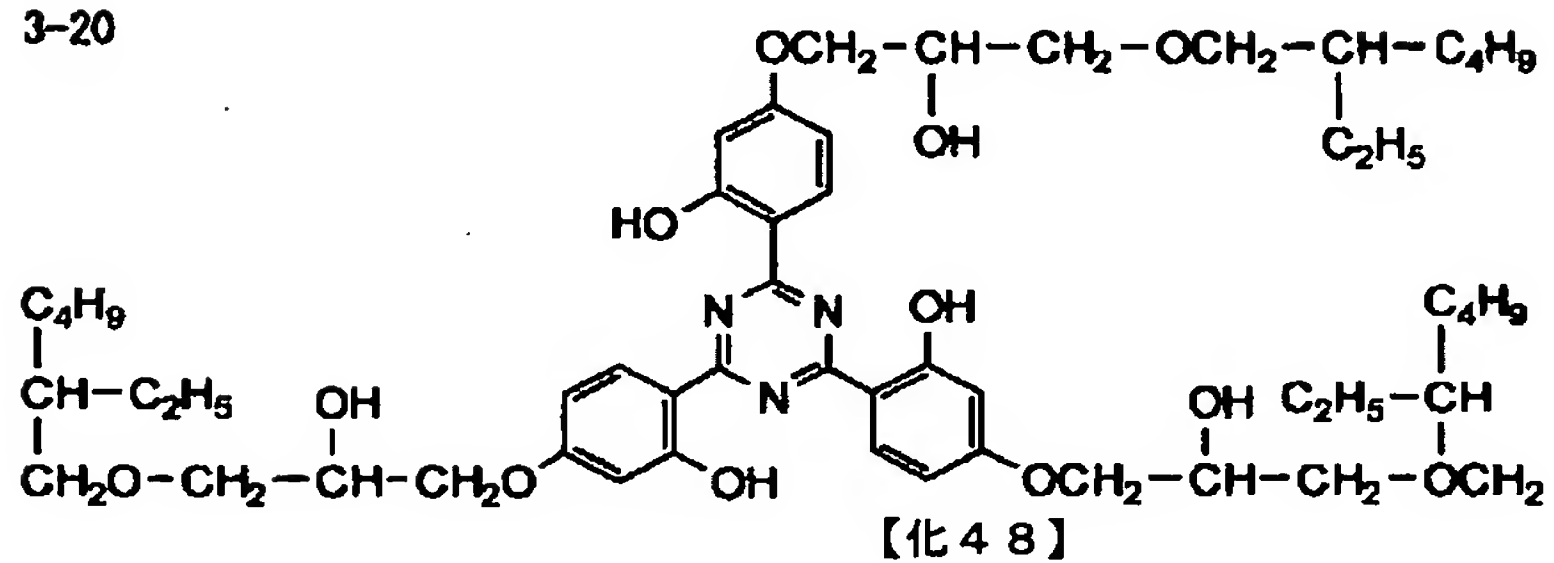
3-18



3-19



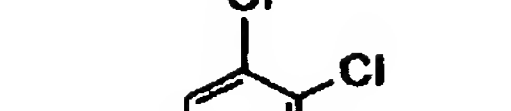
3-20



【0137】

【化48】

3-21

$\text{C}_2\text{H}_5\text{---OOC---}(\text{CH}_2)_5\text{---O}$  $\text{O---}(\text{CH}_2)_5\text{---COO---C}_2\text{H}_5$

CCCCOC(CO)COc1ccc(O)c2c(c1)nnc2c3c(O)ccc(OCC(O)CCCC)cc3CC1=CC=C(C(=C1)C)C(=N2C(=C(C=C(C=C2)C)C)N=C3C(=CC(=C3)O)OC8H17)N2

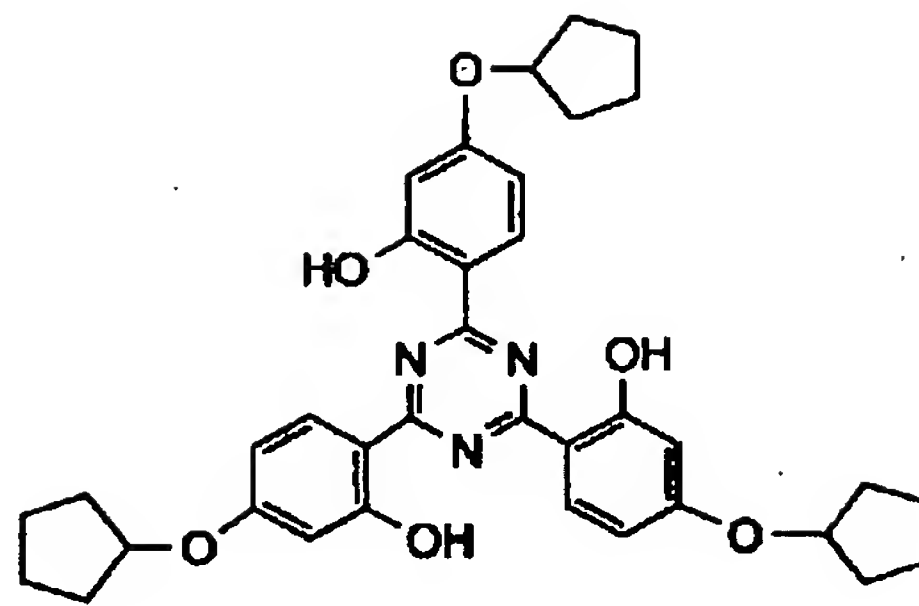
3-24

Chemical structure of 3,3'-bis[4-(4-hydroxy-4-phenylbut-1-en-1-yl)phenoxy]-4,4'-methylenebis(2-methyl-6-phenyl-1,3,5-triazine). The structure features a central 1,3,5-triazine ring substituted with a methyl group at the 2-position and a 4-hydroxyphenyl group at the 6-position. This triazine ring is linked via its 4-position to a 4,4'-methylenebis(phenylene) moiety. Each phenylene ring of this moiety is further substituted at the 3-position with a 4-(4-hydroxy-4-phenylbut-1-en-1-yl)phenoxy group, which consists of a phenyl ring connected to a propyl chain ending in a hydroxyl group.

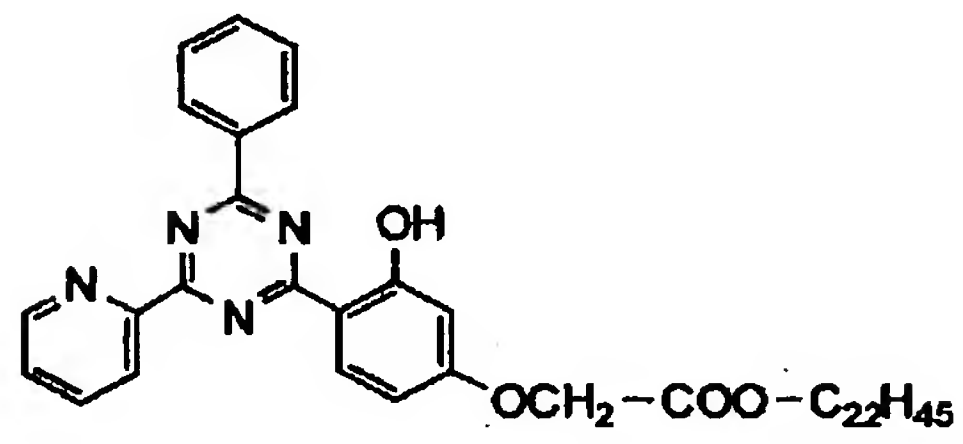
【化 4 9】

【0138】

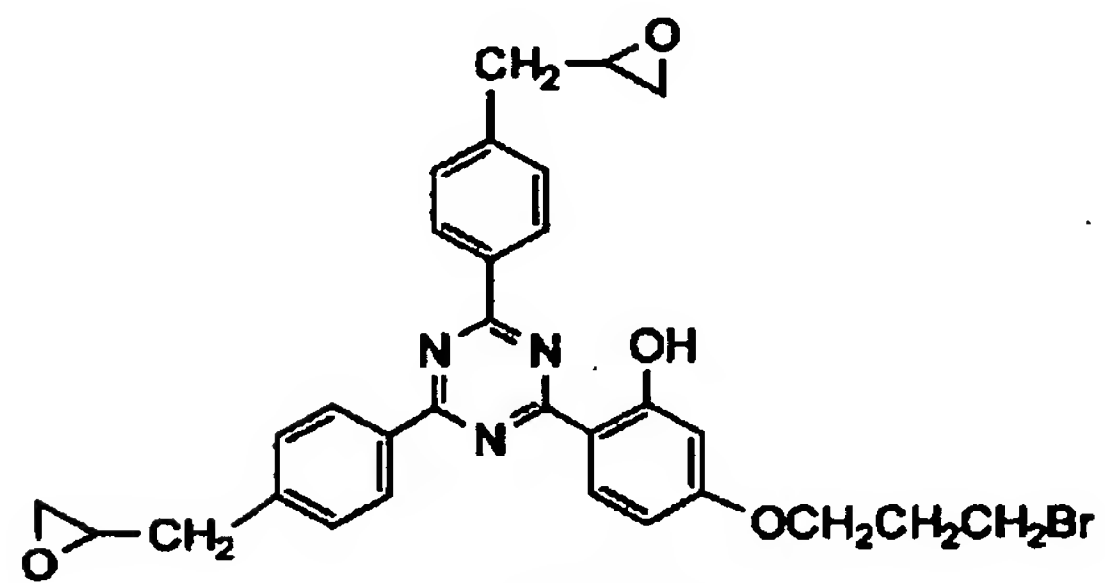
3-25



3-26



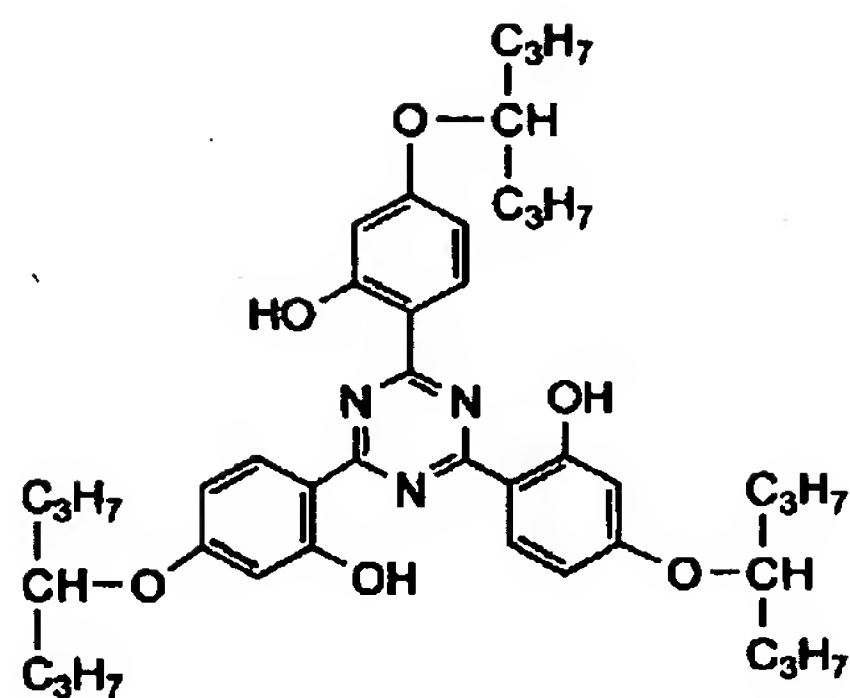
3-27



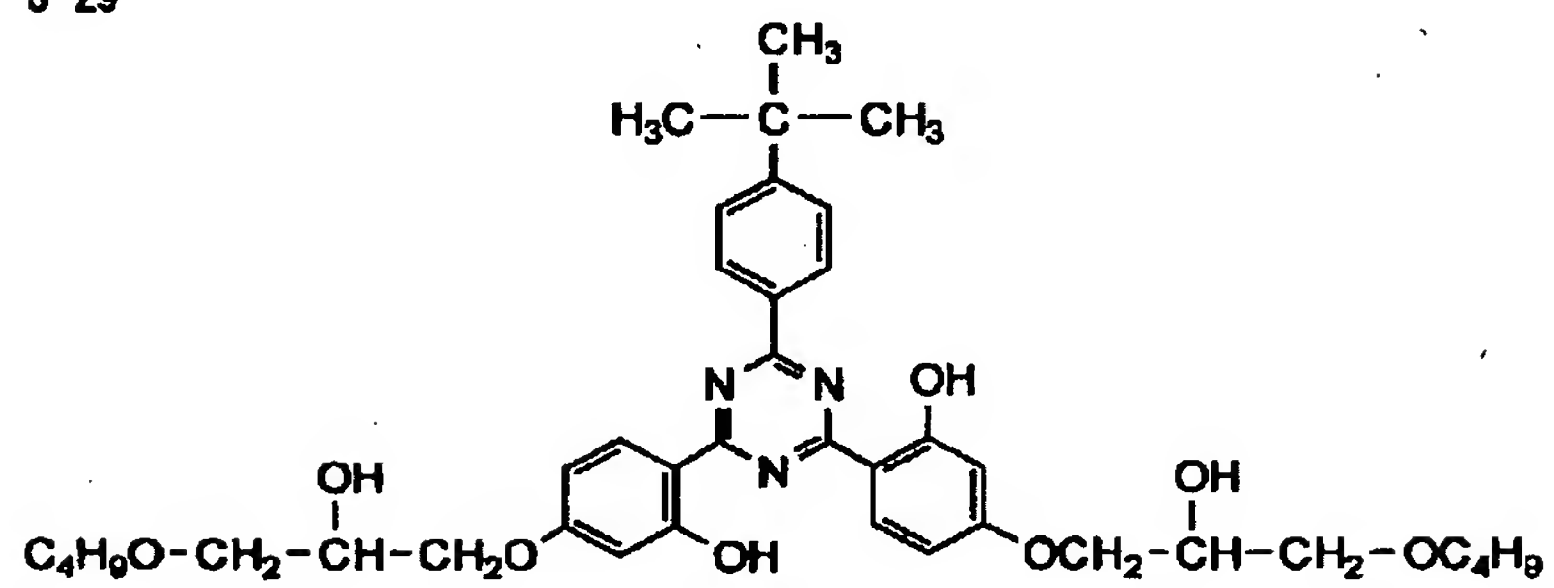
【0139】

【化50】

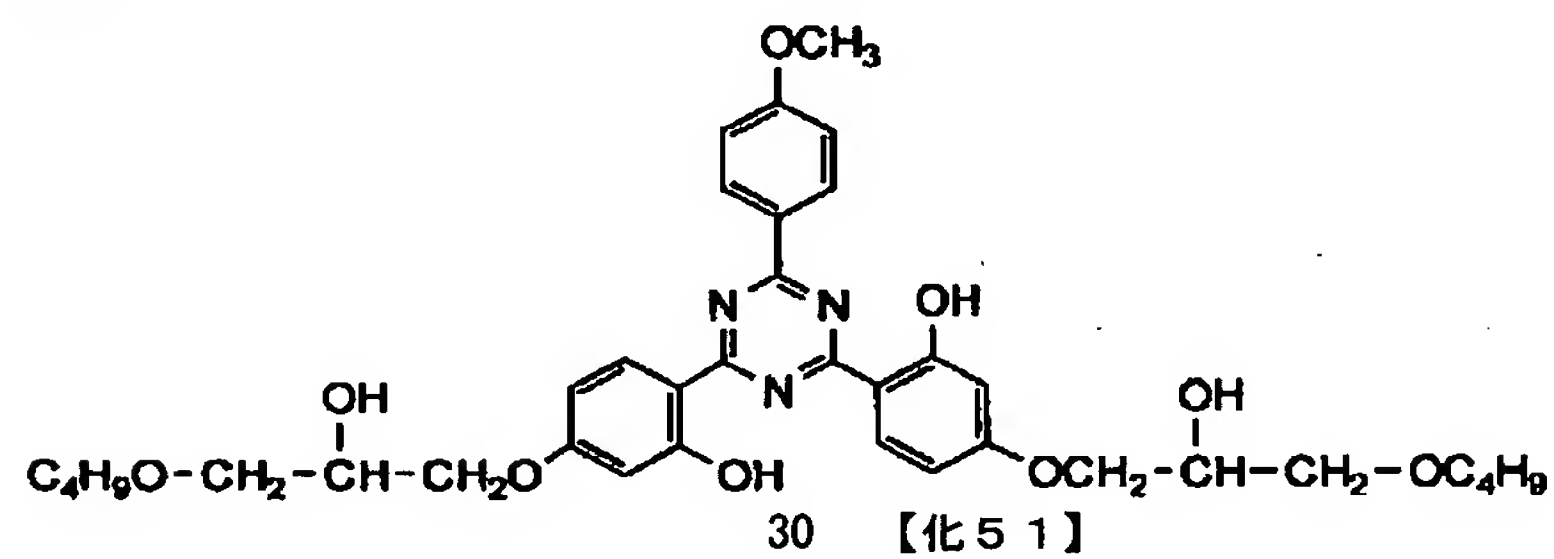
3-28



3-29



3-30

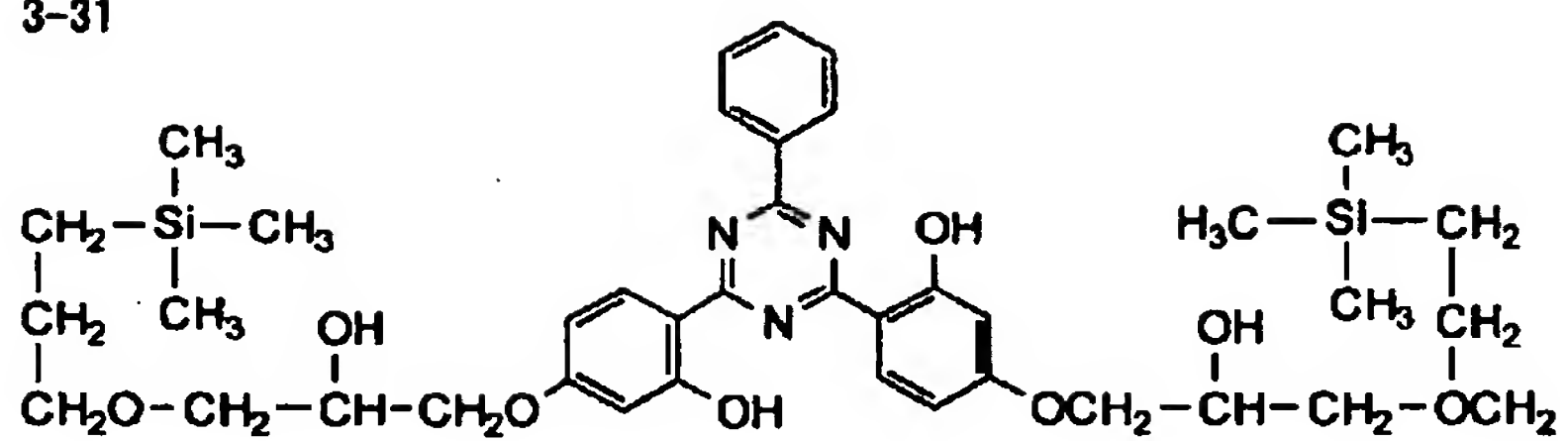


【0140】

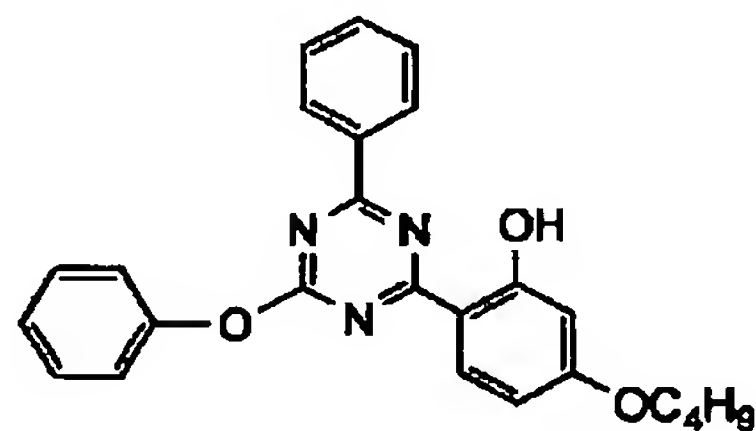
30

【化51】

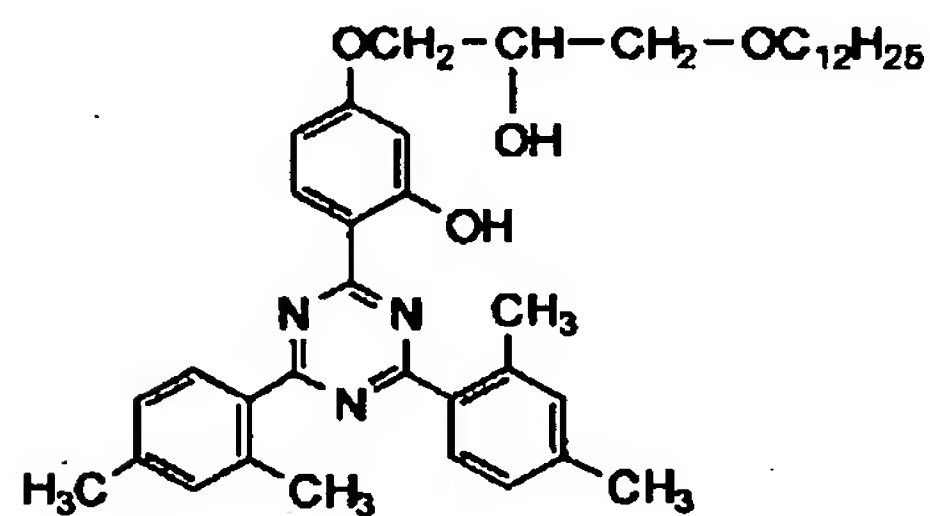
3-31



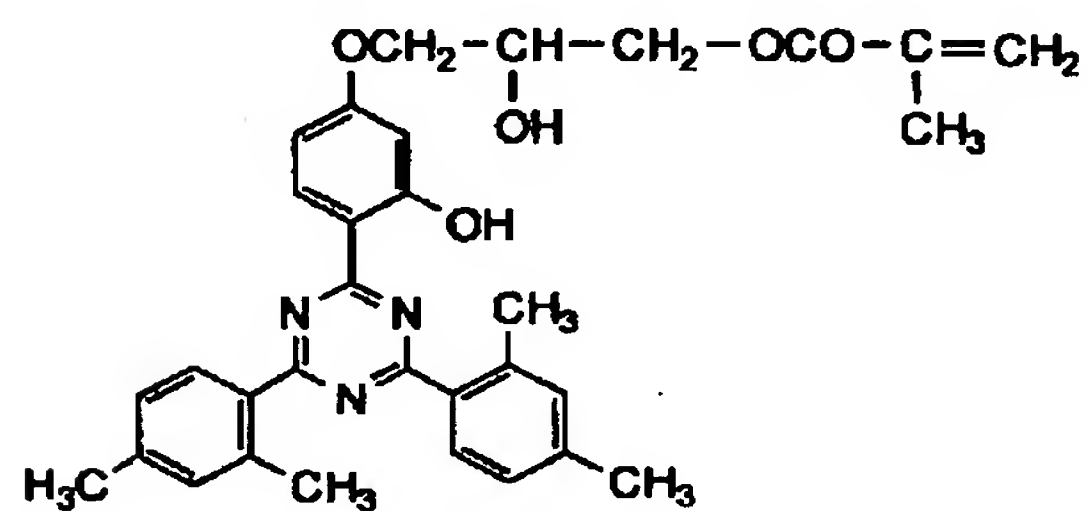
3-32



3-33



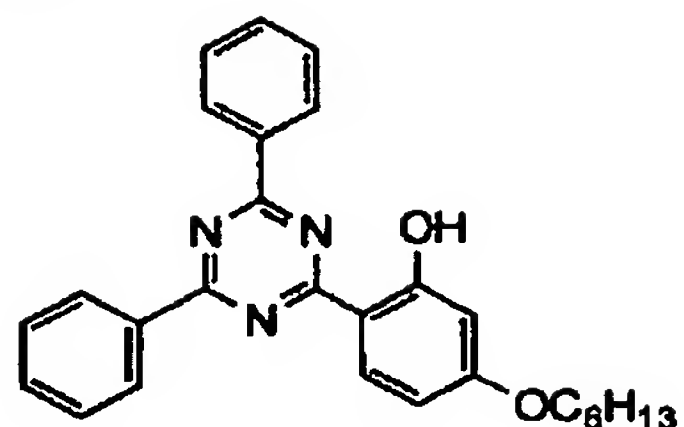
3-34



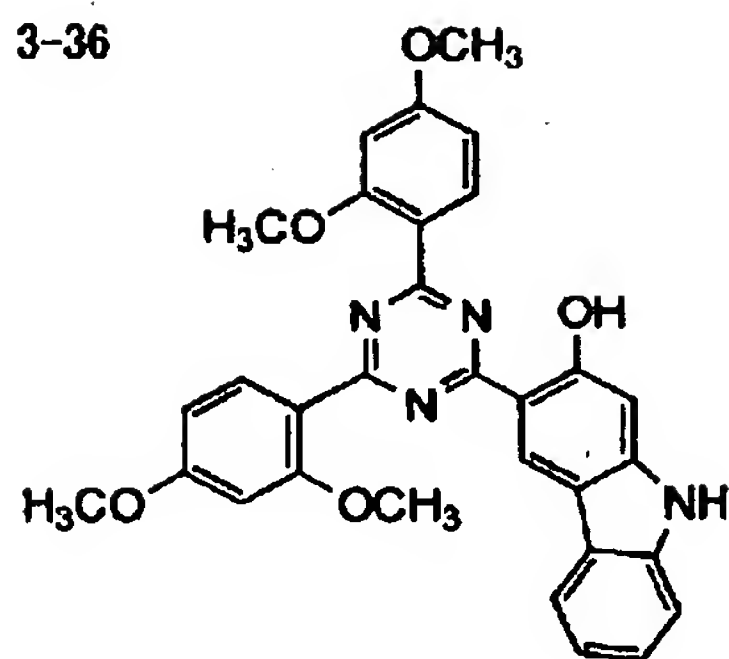
【0141】

【化52】

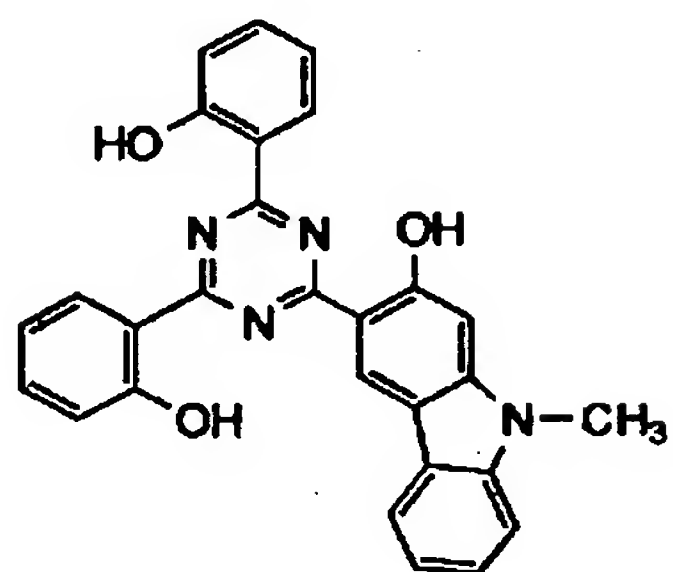
3-35



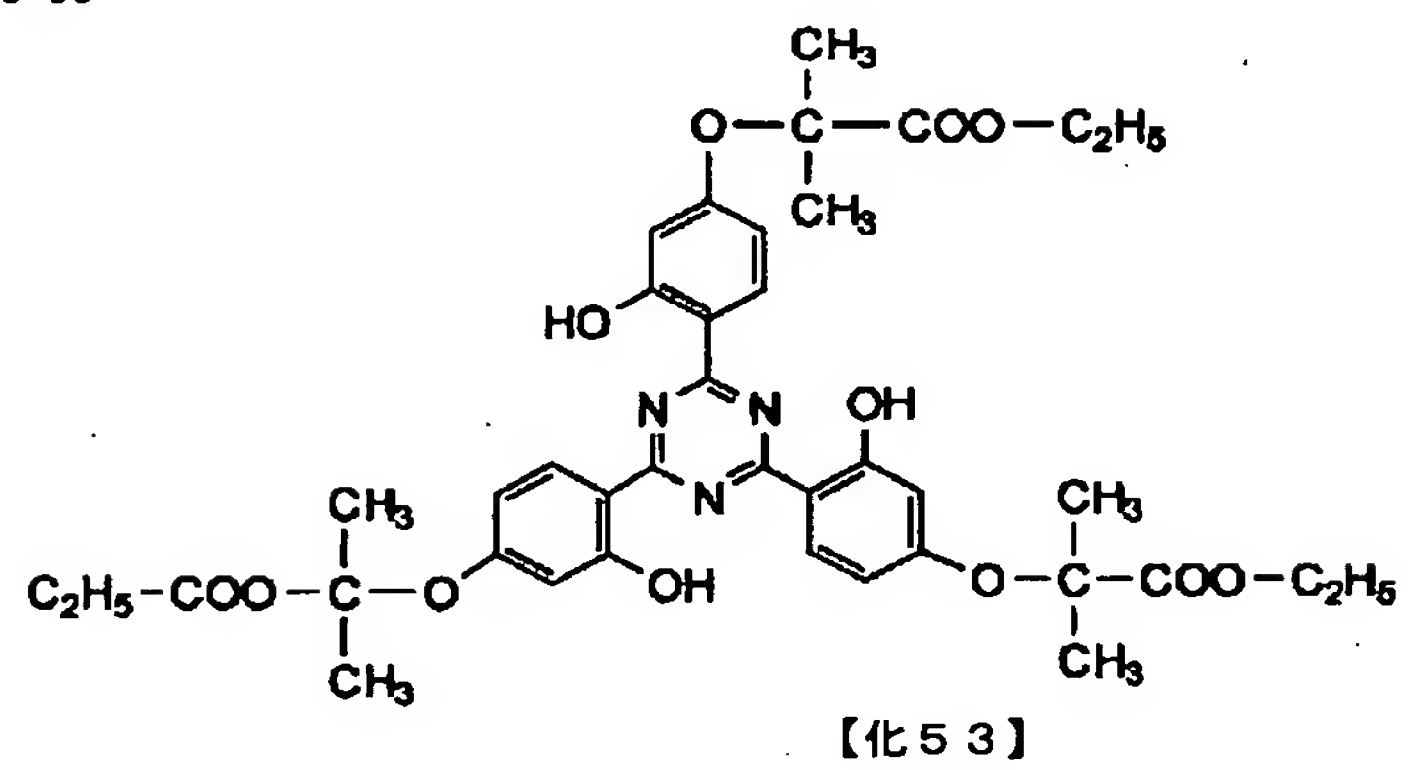
3-36



3-37

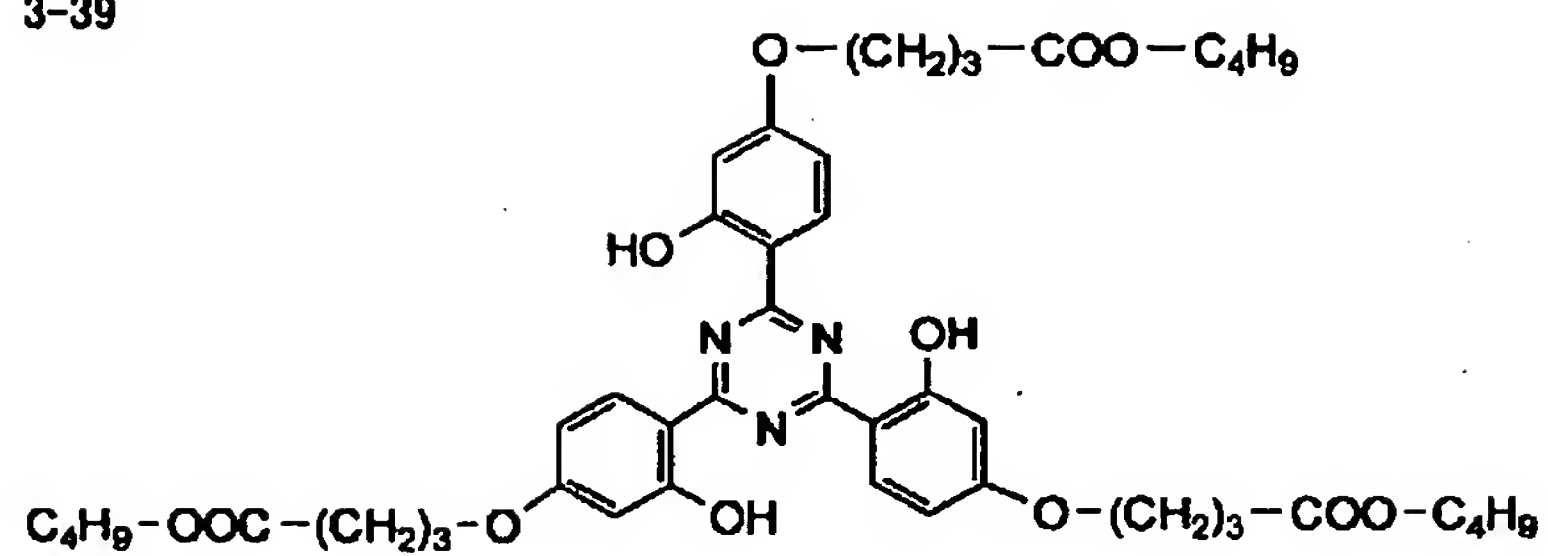


3-38

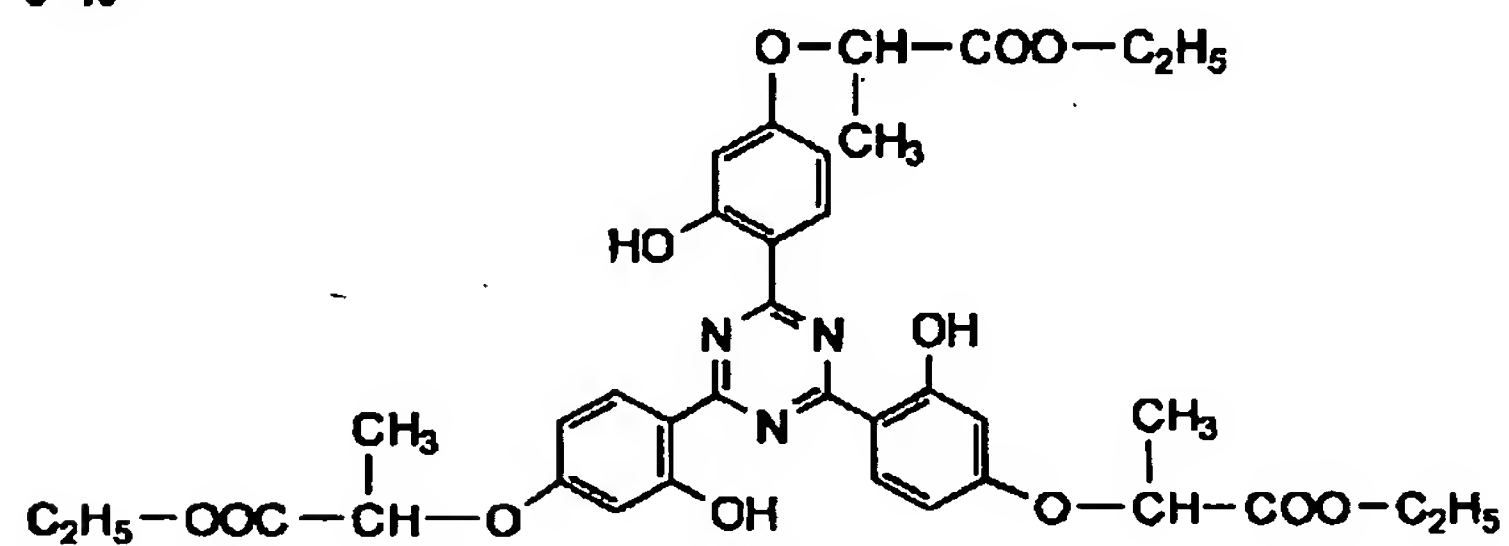


【 0 1 4 2 】

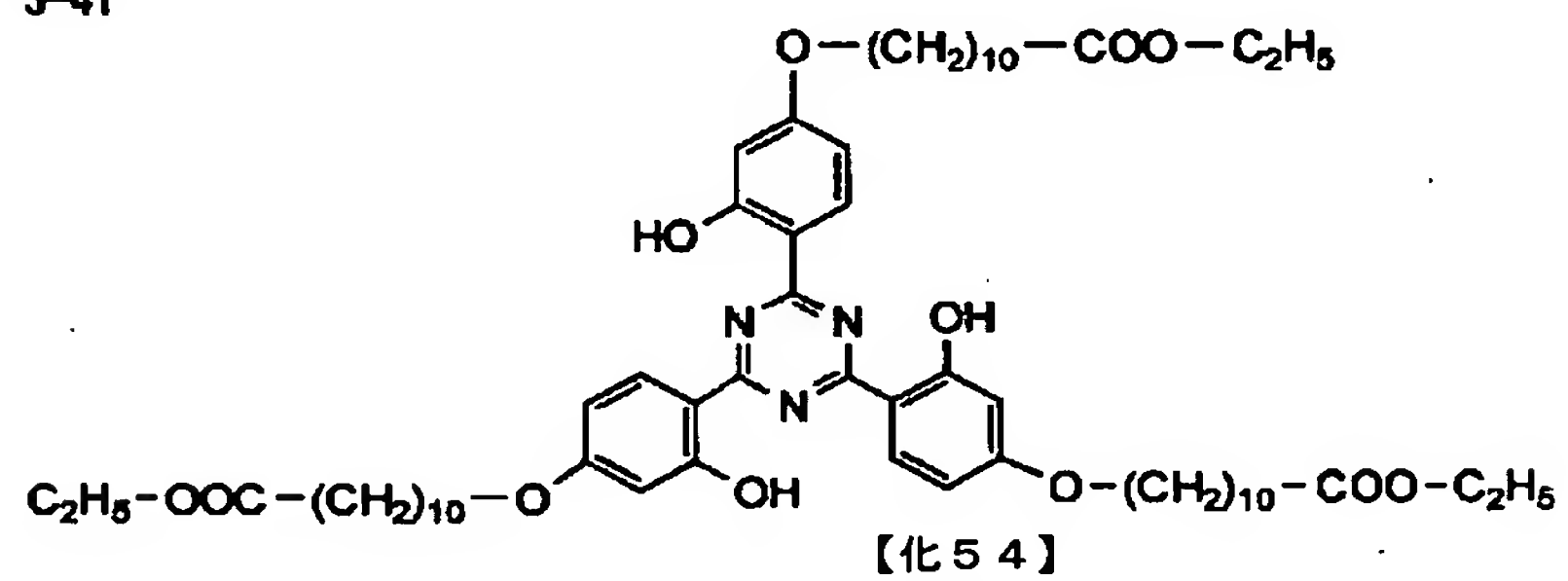
3-39



3-40



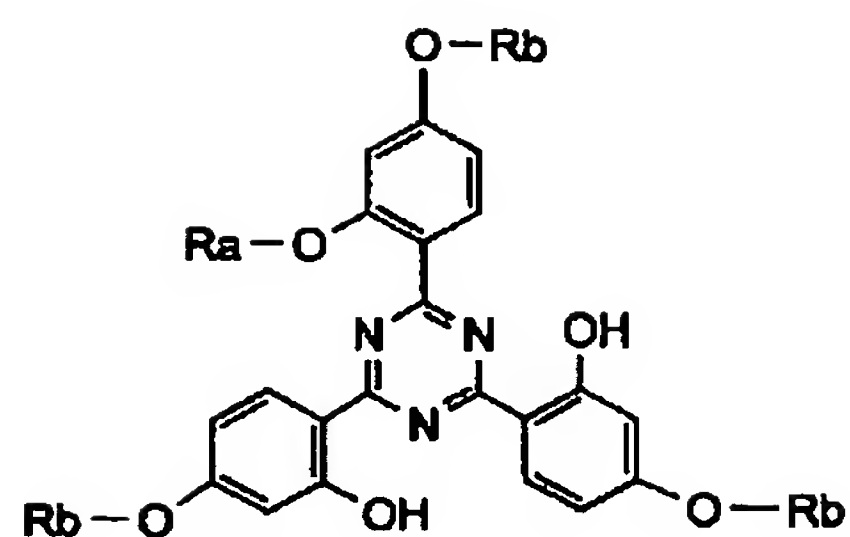
3-41



【0143】

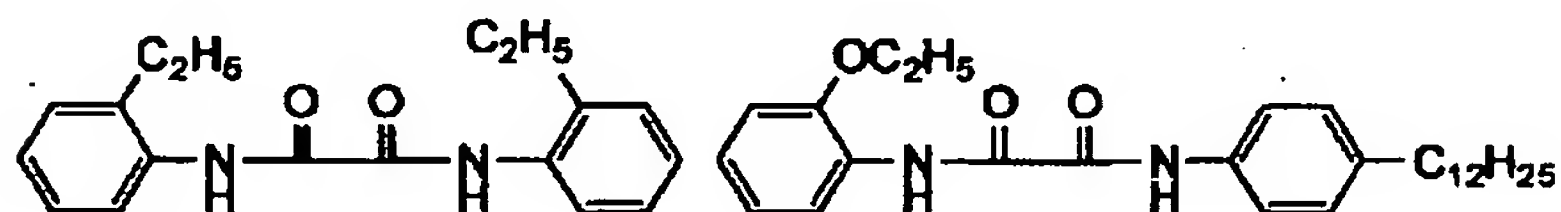
【化54】

3-42-3-50

3-42 Ra: $-\text{C}_2\text{H}_5$, Rb: $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$ 3-43 Ra: $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$, Rb: $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$ 3-44 Ra: $-\text{C}_2\text{H}_5$, Rb: $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 3-45 Ra: $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$, Rb: $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 3-46 Ra: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$, Rb: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_4\text{H}_9$ 3-47 Ra: $-\text{C}_4\text{H}_9$, Rb: $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 3-48 Ra: $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$, Rb: $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 3-49 Ra: $-\text{C}_2\text{H}_5$, Rb: $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 3-50 Ra: $-\text{C}_2\text{H}_5$, Rb: $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$

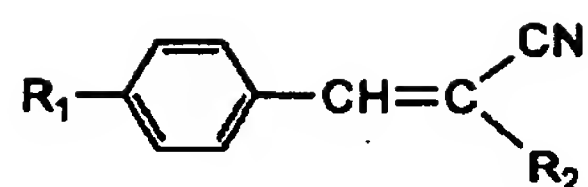
4-1

4-2

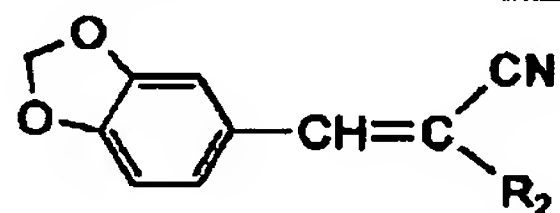


【0144】

【化55】

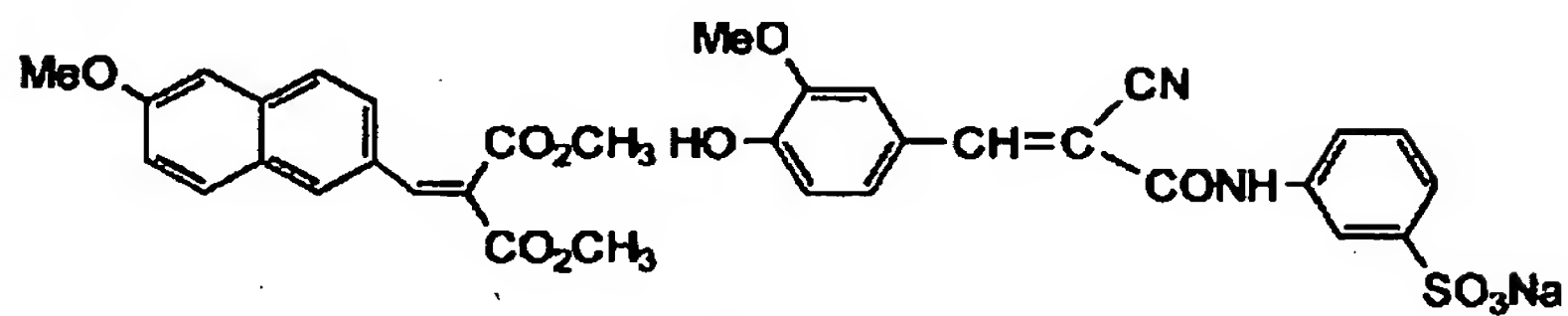


	R ₁	R ₂
5-1	MeO	CO ₂ H
5-2	MeO	CO ₂ Na
5-3	MeO	CO ₂ C ₁₀ H ₂₁
5-4	Me	CO ₂ C ₁₂ H ₂₅

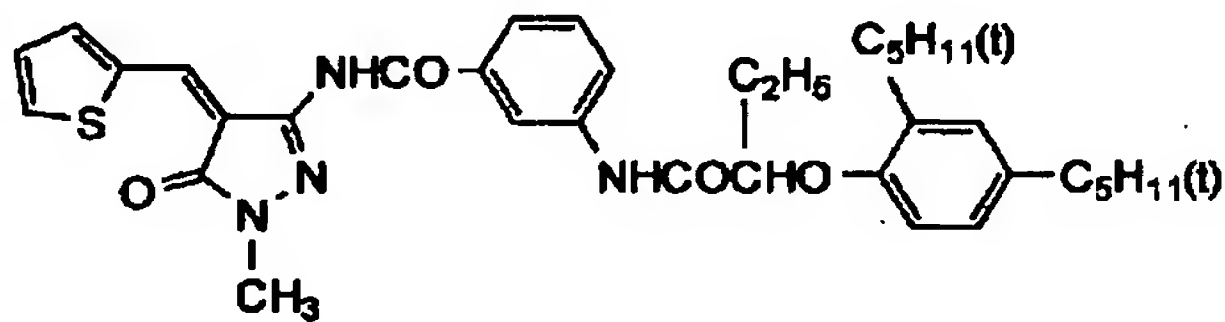


5-7

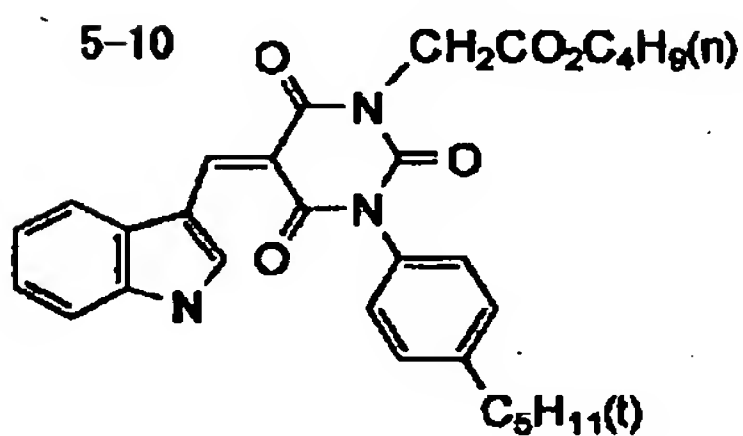
5-8



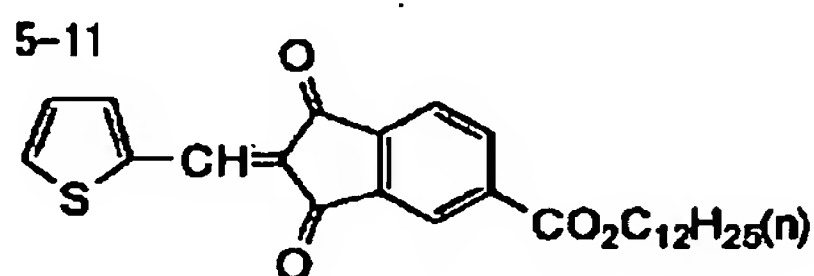
5-9



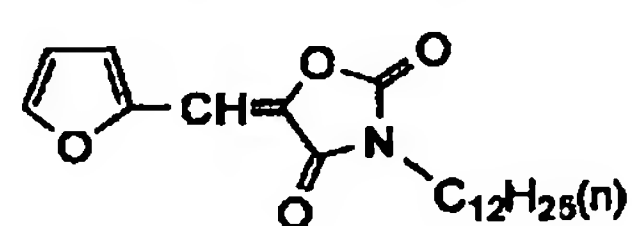
5-10



5-11

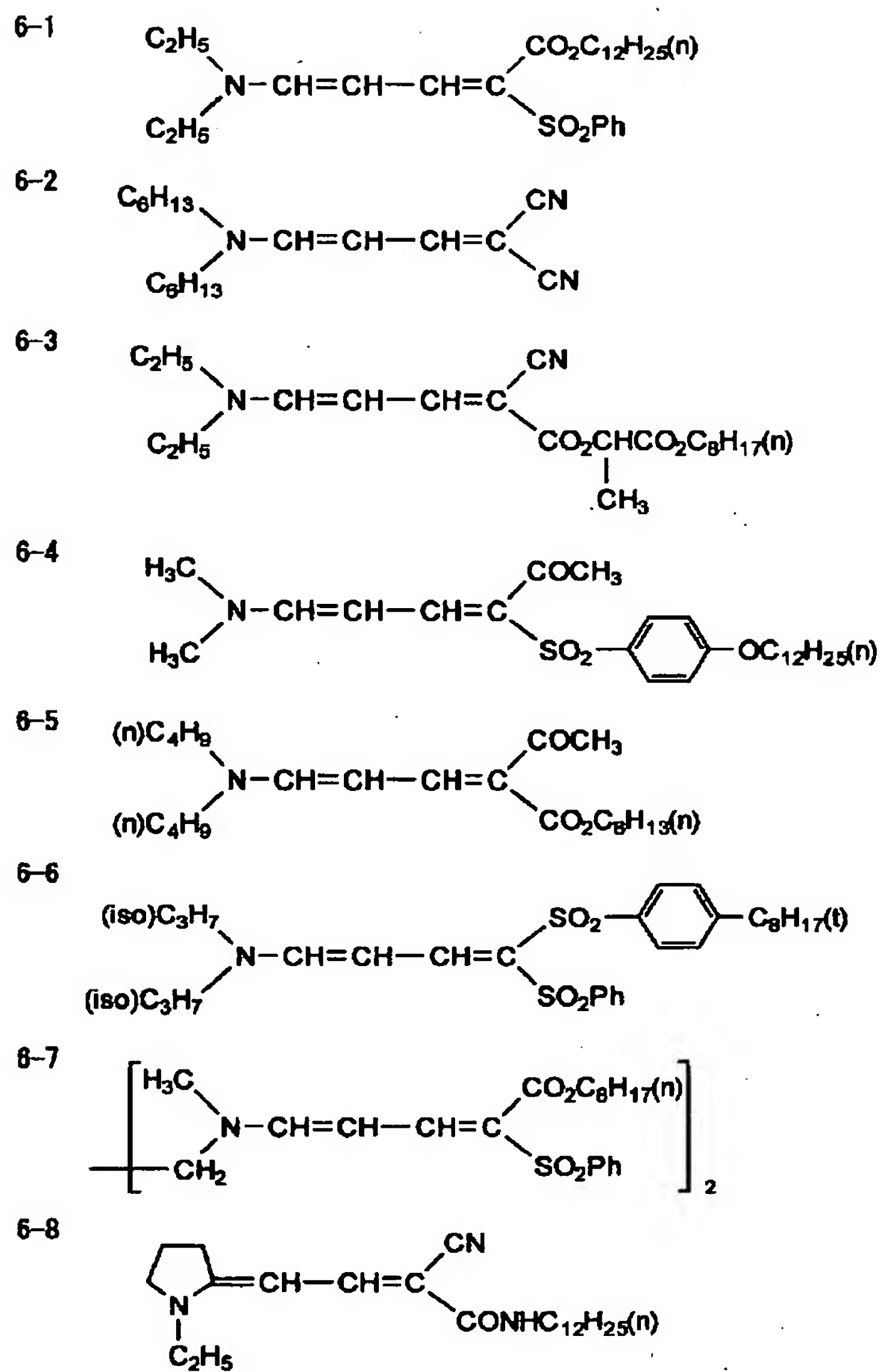


5-12



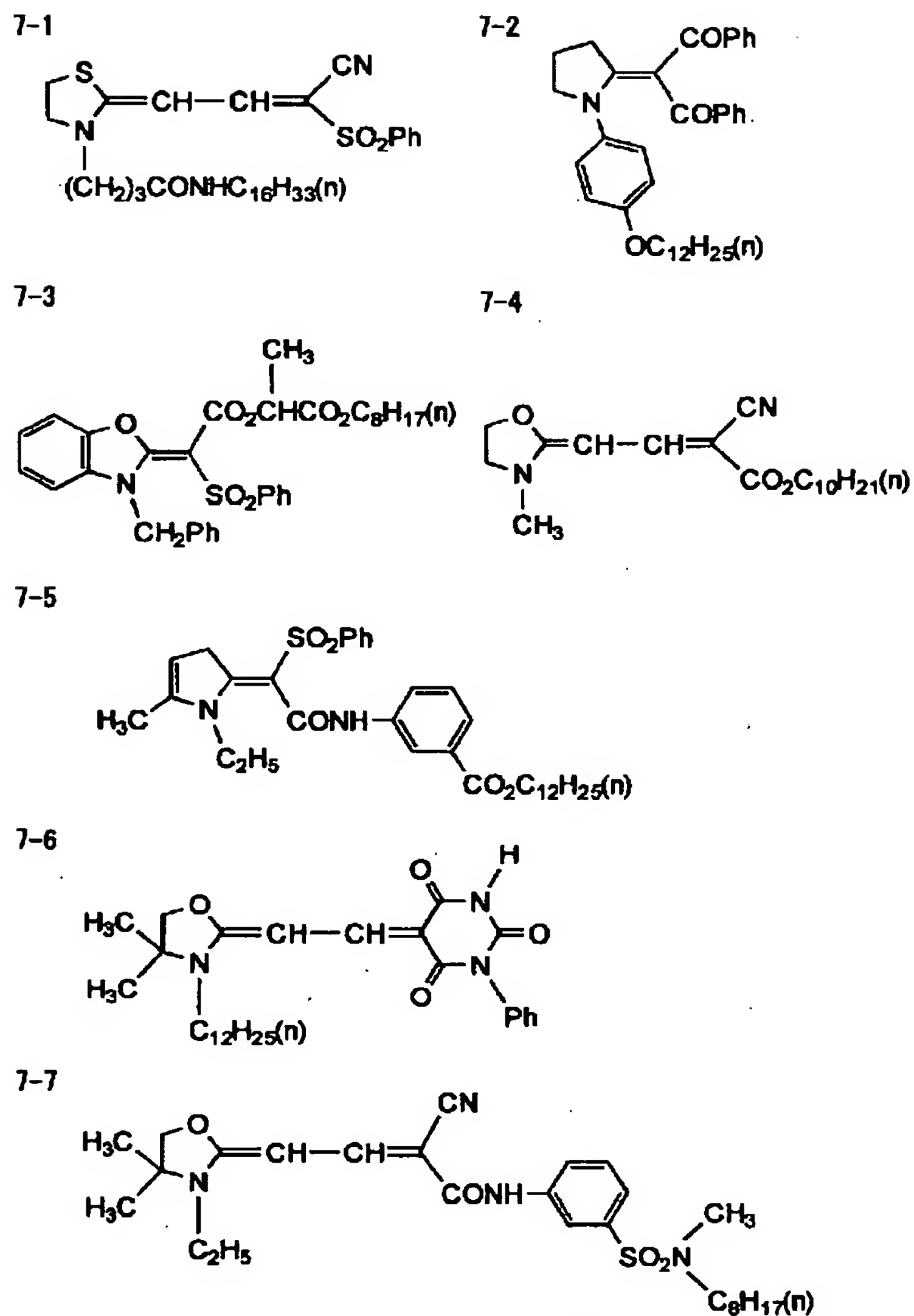
【0145】

【化56】



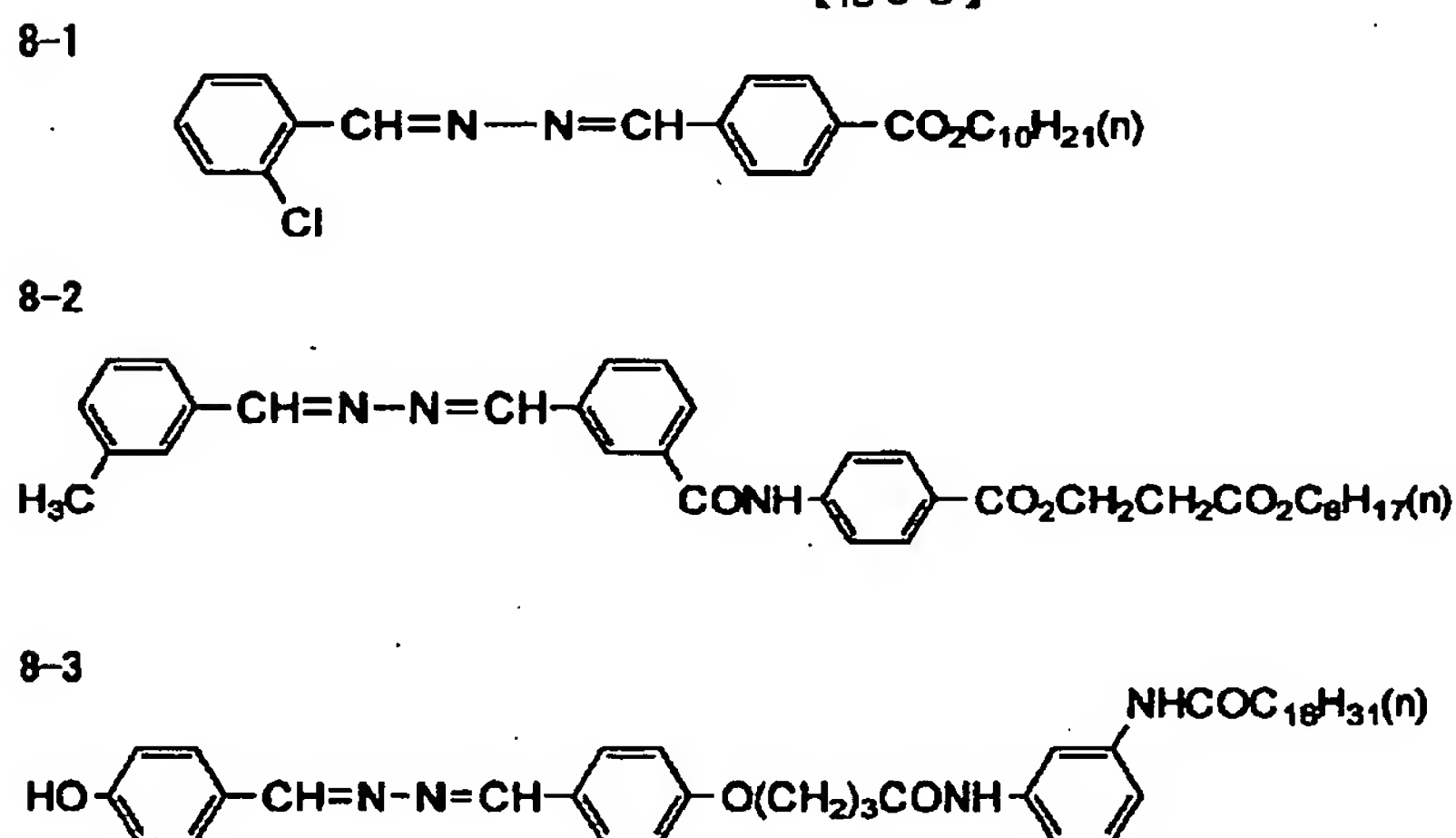
【0146】

【化57】



【0147】

【化58】

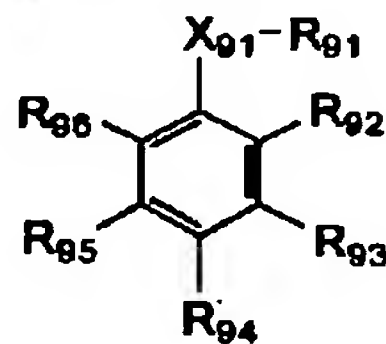


【0148】本発明において、これらの化合物が用いられる場合は、染料に対して0.01～50重量%の範囲で用いられることが好ましく、0.1～10重量%の範囲で用いられることがより好ましい。また、本発明にお

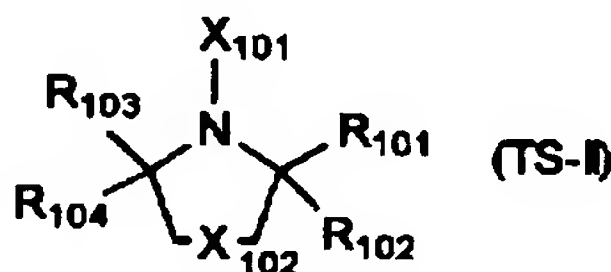
いて、前記した一般式(1)～(8)の化合物を、同一の群から2種以上併用してもよいし(例えば、一般式(1)で表される化合物を2種類以上使用)、又は各群間に渡って2種以上併用してもよい(例えば、一般式

(1) の化合物と一般式 (3) の化合物をそれぞれ1種づつ使用)。上記 (1) ~ (8) で表される化合物のうち、好ましいものは (1) ~ (6) の化合物であり、特に好ましくは (1) ~ (3) の化合物である。

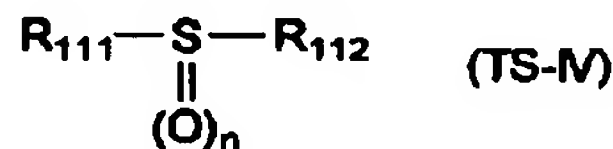
【0149】次に本発明で用いられる一般式 (TS-



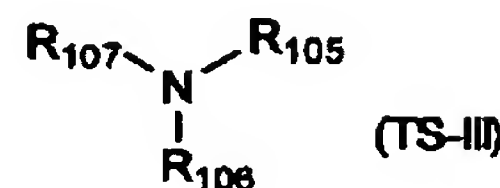
(TS-I)



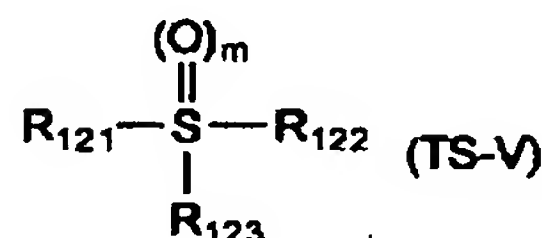
(TS-II)



(TS-IV)



(TS-III)



(TS-V)

【0151】一般式 (TS-I) 中、R91 は水素原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等の環状アルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基、トリシクロアルケニル基等の環状アルケニル基を含む)、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基 (シクロアルキルスルホニル基、ビスシクロアルキルスルホニル基、トリシクロアルキルスルホニル基等の環状アルキルスルホニル基を含む)、アリールスルホニル基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、-Si-

(R97) (R98) (R99) を表す。ここで、R97、R98、R99 は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基、アリールオキシ基を表す。-X91- は -O-、-S- 又は N(R100)- を表す。ここで、R100 は R91 と同義である。R92、R93、R94、R95、R96 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子又は置換基を表す。R91 と R92、R100 と R96、R91 と R100 は互いに結合して 5 ~ 7 員環を形成していてもよい。さらに、R92 と R93、R93 と R94 が互いに結合して、5 ~ 7 員環又はスピロ環、ビスシクロ環を形成していてもよい。但し、R91、R92、R93、R94、R95、R96、R100 のすべてが水素原子であることはなく、総炭素数は 10 以上である。

【0152】本明細書中における基が脂肪族部位を含む場合には、その脂肪族部位は直鎖、分岐鎖又は環状で飽和であっても不飽和であってもよく、例えばアルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニルを表し、これらは無置換であっても置換基を有していてもよ

い。また、アリール部位を含む場合には、そのアリール部位は、単環であっても縮合環であってもよく、無置換であっても置換基を有していてもよい。また、複素環部位を含む場合には、その複素環部位は環内にヘテロ原子 (例えば、窒素原子、イオウ原子、酸素原子) を持つものであり、飽和環であっても、不飽和環であってもよく、単環であっても縮合環であってもよく、無置換であっても置換基を有していてもよく、環状のヘテロ原子で結合しても、炭素原子で結合してもよい。

【0150】

【化59】

い。また、アリール部位を含む場合には、そのアリール部位は、単環であっても縮合環であってもよく、無置換であっても置換基を有していてもよい。また、複素環部位を含む場合には、その複素環部位は環内にヘテロ原子 (例えば、窒素原子、イオウ原子、酸素原子) を持つものであり、飽和環であっても、不飽和環であってもよく、単環であっても縮合環であってもよく、無置換であっても置換基を有していてもよく、環状のヘテロ原子で結合しても、炭素原子で結合してもよい。

【0153】本発明における置換基とは、置換可能な基であればよく、例えば脂肪族基、アリール基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、複素環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、複素環スルホンアミド基、脂肪族アミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、複素環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、アリールスルフィニル基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、アリールオキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、フォスフィニル基、フォスホリル基等を挙げることができる。

30

40

50

【0154】一般式(TS-I)をさらに詳細に述べる。R₉₁は水素原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等の環状アルキル基等の環状アルキル基を含む、例えば、メチル基、i-プロピル基、s-ブチル基、ドデシル基、メトキシエトキシ基、ベンジル基)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む、例えば、アリル基)、アリール基(例えば、フェニル基、p-メトキシフェニル基)ヘテロ環基(例えば2-テトラヒドロフリル基、ピラニル基)、アシル基(例えばアセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基)、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、ヘキサデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、p-メトキシフェノキシカルボニル基)、アルキル及びアルケニルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、ホスフィノトリル基(例えばジメトキシホスフィノ基、ジフェノキシホスフィノ基)、ホスホリル基(例えばジエチルホスホリル基、ジフェニルホスホリル基、ジフェノキシホスホリル基)、-Si(R₉₇)(R₉₈)(R₉₉)を表す。ここで、R₉₇、R₉₈、R₉₉は同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基(例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、ベンジル基、)、アルケニル基(例えばアリル基)、アリール基(例えばフェニル基)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、ブトキシ基)、アルケニルオキシ基(例えばアリルオキシ基)、又はアリールオキシ基(例えばフェノキシ基)を表す。

【0155】-X₉₁-は、-O-、-S-又はN(R₁₀₀)-を表す。ここで、R₁₀₀はR₉₁と同義である。R₉₂、R₉₃、R₉₄、R₉₅、R₉₆は各々同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子又は置換基を表し、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等の環状アルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基、トリシクロアルケニル基等の環状アルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリー

ルスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0156】その中でも好ましい置換基としてはアルキル基(例えばメチル基、t-ブチル基、t-ヘキシル基、ベンジル基)、アルケニル基(アリール基)、アリール基(例えばフェニル基)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基)、アルキル及びアルケニルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基、p-ヒドロキシベンゼンスルホニル基)又はX₉₁-R₉₁である。R₉₁とR₉₂、R₁₀₀とR₉₆、R₉₁とR₁₀₀は互いに結合して5~7員環(例えばクロマン環、モルホリン環)を形成していてもよい。さらに、R₉₂とR₉₃、R₉₃とR₉₄が互いに結合して、5~7員環(例えばクロマン環、インダン環)又はスピロ環、ビスシクロ環を形成していてもよい。但し、R₉₁、R₉₂、R₉₃、R₉₄、R₉₅、R₉₆、R₁₀₀のすべてが水素原子であることはなく、総炭素数は10以上であり、好ましくは総炭素数16以上である。

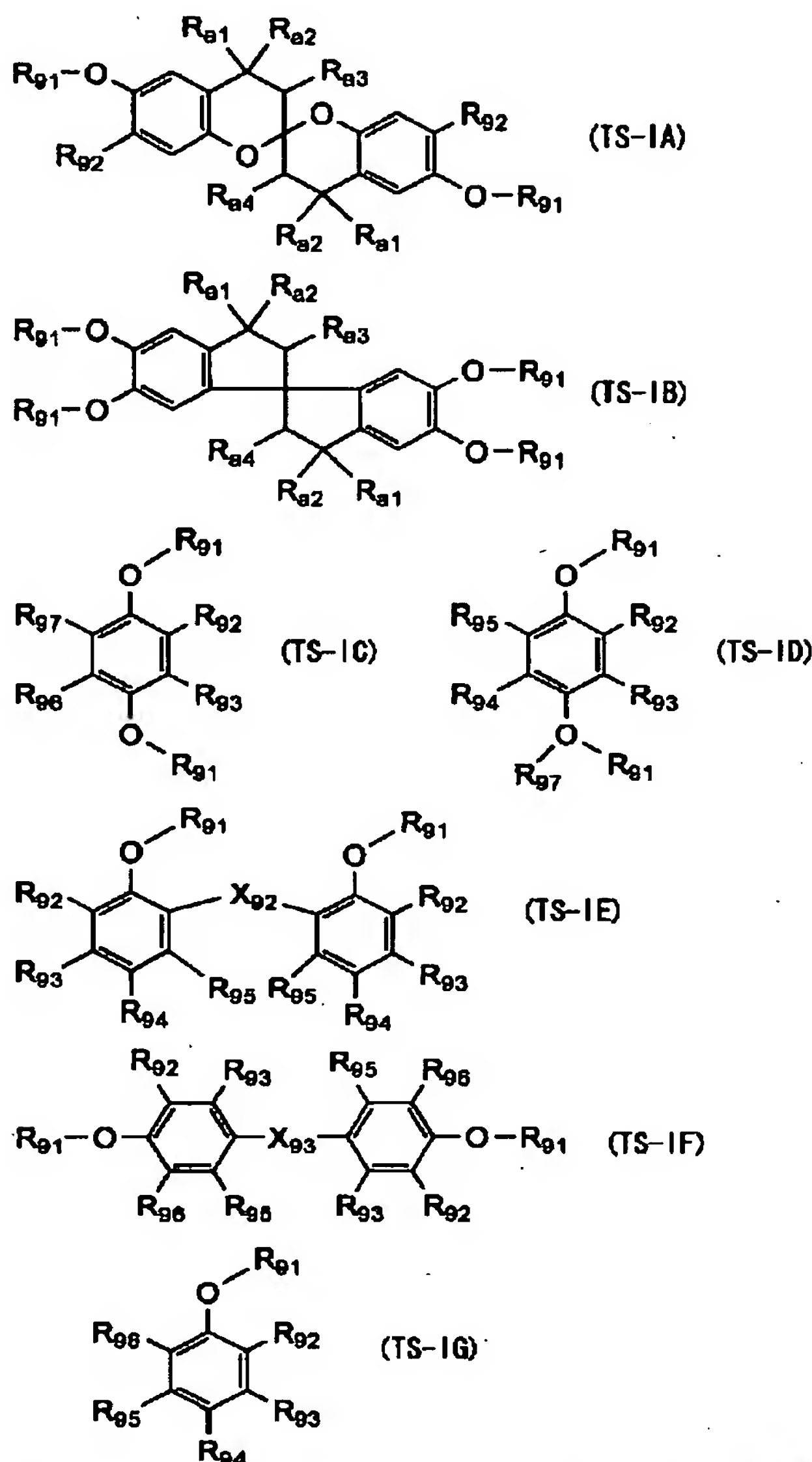
【0157】本発明の一般式(TS-I)で表される化合物は、特公昭63-50691号公報の一般式

(I)、特公平2-37575号公報の一般式(IIIa)(IIIb)(IIIc)、同2-50457号公報の一般式、同5-67220号公報の一般式、同5-70809の一般式(IX)、同6-19534号公報の一般式、特開昭62-227889号公報の一般式(I)、同62-244046号公報の一般式(I)(II)、特開平2-66541号公報の一般式(I)(II)、同2-139544号公報の一般式(III)(III)、同2-194062号公報の一般式(I)、同2-212836号公報の一般式(B)、(C)、(D)、同3-200758号公報の一般式(III)、同3-48845号公報の一般式(III)(III)、同3-266836号公報の一般式(B)、(C)、(D)、同3-969440号公報の一般式(I)、同4-330440号公報の一般式(I)、同5-297541号公報の一般式(I)、同6-130602号公報の一般式、WO91/11749号公報の一般式(1)、(2)、(3)、DE-4008785A1号公報の一般式(I)、US-4931382号公報の一般式(II)、EP-203746B1号公報の一般式(a)、EP-264730B1号公報の一般式(I)等で表される化合物を包含する。一般式(TS-I)で表される化合物としては、下記一般式

(TS-IA) ~ (TS-IG) で表される化合物が挙げられ、本発明においてはこれらの構造の化合物が好ましい。

【0158】

【化60】



【0159】一般式 (TS-IA) ~ (TS-IG) において R_{g1} ~ R_{g7} は一般式 (TS-I) で定義したものと同一である。R_{a1} ~ R_{a4} は水素原子又は脂肪族基を表し、X_{g2} 及び X_{g3} は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、オキシ基、スルホニル基を表す。式中、同一分子中の同記号は同じであっても異なってもよい。

【0160】一般式 (TS-II) 中、R₁₀₁、R₁₀₂、R₁₀₃、R₁₀₄ は各々独立に、水素原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等の環状アルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基、トリシクロアルケニル基等の環状アルケニル基を含む）を表し、R₁₀₁ と R₁₀₂、R₁₀₃ と R₁₀₄ は結合し、5 ~ 7 員環を形成

してもよい。X₁₀₁ は水素原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等の環状アルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基、トリシクロアルケニル基等の環状アルケニル基を含む）基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アルケニルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキル及びアルケニルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アルキル及びアルケニルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基又はオキシラジカル基を表す。X₁₀₂ は5 ~ 7 員環を形成するのに

必要な非金属原子群を表す。

【0161】一般式(TS-III)をさらに詳細に述べる。式中、R101、R102、R103、R104は、水素原子、アルキル基(例えばメチル基、エチル基)、アルケニル基(例えばアリル基)であるが、好ましくはアルキル基である。X101は、水素原子、アルキル基(例えばメチル基、エチル基)、アルケニル基(例えば、アリル基)、アルキルオキシ基(例えばメトキシ基、オクチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)、アルケニルオキシ基(例えばアリルオキシ基)、アルキルオキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、ヘキサデシルオキシカルボニル基)、アルケニルオキシカルボニル基(例えば、アリルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、p-クロロフェノキシカルボニル基)、アシル基(例えばアセチル基、ピバロイル基、メタクリロイル基)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキルオキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ基、オクチルオキシカルボニルオキシ基)、アルケニルオキシカルボニルオキシ基(例えば、アリルオキシカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ基)、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基)、アルケニルスルホニル基(例えば、アリルスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基)、アルキルスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル基、オクタンスルフィニル基)、アルケニルスルフィニル基(例えば、アリルスルフィニル基)、アリールスルフィニル基(例えばベンゼンスルフィニル基、p-トルエンスルフィニル基)、スルファモイル基(例えばジメチルスルファモイル基)、カルバモイル基(例えばジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基)、ヒドロキシ基又はオキシラジカル基を表す。X102は5~7員環(例えばピペリジン環、ピペラジン環)を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【0162】(TS-III)は更に好ましくは、R103、R104、R105、R106が共に炭素数1から3のアルキル基であり、X101がオキシラジカル、炭素数1から12のアルキル基、炭素数3から12のアルケニル基、炭素数5から12のシクロアルキル基、炭素数2から14のアシル基、炭素数6から20のアリール基である。X102がシクロヘキサン環を形成するものである。本発明の一般式(TS-III)で表される化合物は、特公平2-32298号公報の一般式(I)、同3-39296号公報の一般式(I)、同3-40373号公報の一般式、特開平2-49762号公報の一般式

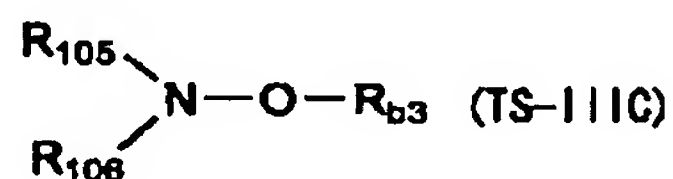
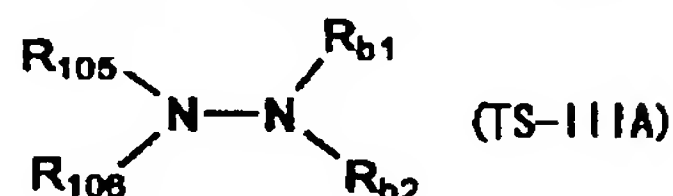
(I)、同2-208653号公報の一般式(III)、同2-217845号公報の一般式(III)、US-4906555号公報の一般式(B)、EP-3094

00A2号公報の一般式、同309401A1号公報の一般式、同309402A1号公報の一般式等で表される化合物を包含する。

【0163】一般式(TS-III)中、R105、R106は水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基を表し、R107は脂肪族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基、ヒドロキシ基を表し、可能な場合にはR105とR106、R106とR107、R105とR107は互いに結合し、5~7員環を形成してもよいが、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を形成する場合を除く。但し、R105、R106の両方が水素原子であることはなく、総炭素数は7以上である。

【0164】一般式(TS-III)を更に詳細に述べる。式中、R105、R106は水素原子、脂肪族基(例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、オクチル基、メトキシエトキシ基)、アシル基(例えばアセチル基、ピバロイル基、メタクリロイル基)、脂肪族オキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、ヘキサデシルオキシカルボニル基)、芳香族オキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基)、脂肪族スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基)、芳香族スルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基)を表し、R107は脂肪族基(例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、オクチル基、メトキシエトキシ基)、脂肪族オキシ基(例えばメトキシ基、オクチルオキシ基)、芳香族オキシ基(例えばフェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基)、脂肪族チオ基(例えばメチルチオ基、オクチルチオ基)、芳香族チオ基(例えばフェニルチオ基、p-メトキシフェニルチオ基)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基、ピバロイルオキシ基)、脂肪族オキシカルボニルオキシ基(例えばメトキシカルボニルオキシ基、オクチルオキシカルボニルオキシ基)、芳香族オキシカルボニルオキシ基(例えばフェノキシカルボニルオキシ基)、置換アミノ基(置換基としては置換可能ならばよく、例えば脂肪族基、芳香族基、アシル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基等の置換したアミノ基)、複素環基(例えばピペリジン環、チオモルホリン環)、ヒドロキシ基を表し、可能な場合にはR105とR106、R106とR107、R105とR107は互いに結合し、5~7員環(例えばピペリジン環、ピラゾリジン環)を形成してもよい。但し、R105、R106の両方が水素原子であることはなく、総炭素数は7以上である。本発明の一般式(TS-III)で表される化合物は、特公平6-97332号公報の一般式(I)、特公平6-97334号公報の一般式(I)、特開平2-148037号公報の一般式(I)、同2-150841号公報

の一般式 (I)、同2-181145号公報の一般式 (I)、同3-266836号公報の一般式 (I)、同4-350854号公報の一般式 (IV)、同5-61166号公報の一般式 (I) 等で表される化合物を包含する。一般式 (TS-III) で表される化合物として



【0166】一般式 (TS-III A) ~ (TS-III D) において、 $R_{105} \sim R_{106}$ は一般式 (TS-II I) で定義したものと同一である。 $R_{b1} \sim R_{b3}$ は R_{105} と同義である。 R_{b4} 、 R_{b5} 、 R_{b6} は脂肪族基を表す。 X_{103} は5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

【0167】一般式 (TS-IV) 中、 R_{111} 、 R_{112} は脂肪族基を表し、 R_{111} と R_{112} は互いに結合し、5~7員環を形成してもよい。 n は0、1、2を表す。但し R_{111} 、 R_{112} の総炭素数は10以上である。

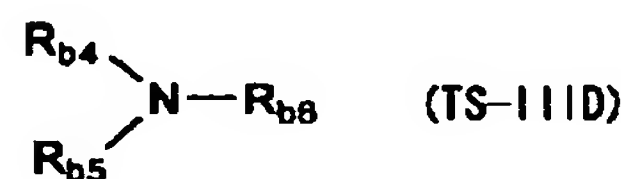
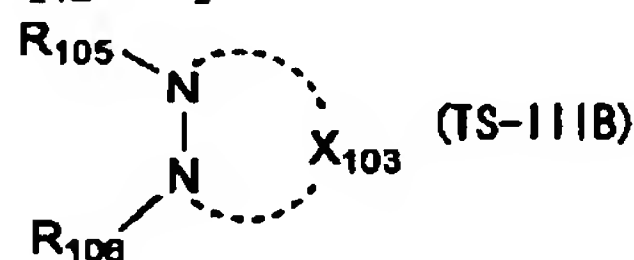
【0168】一般式 (TS-IV) を更に詳細に述べる。一般式 (TS-IV) 中、 R_{111} 、 R_{112} は脂肪族基 (例えばメチル基、メトキシカルボニルエチル基、ドデシルオキシカルボニルエチル基) を表し、 R_{111} と R_{112} は互いに結合し、5~7員環 (例えばテトラヒドロチオフェン環、チオモルホリン環) を形成してもよい。 n は0、1、2を表す。但し、 R_{111} 、 R_{112} の総炭素数は10以上である。本発明の一般式 (TS-IV) で表される化合物は、特公平2-44052号の一般式 (I)、特開平3-48242号公報の一般式 (T)、同3-266836号公報の一般式 (A)、同5-323545号公報の一般式 (I) (II) (III)、同6-148837号公報の一般式 (I)、US-4933271号公報の一般式 (I) 等で表される化合物を包含する。

【0169】一般式 (TS-V) 中、 R_{121} 、 R_{122} は脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基を表し、 R_{123} は脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基を表し、 m は0又は1を表す。 R_{121} と R_{122} 、 R_{121} と R_{123} は互いに結合し、5~8員環を形成してもよい。但し、 R_{121} 、 R_{122} 、 R_{123} の総炭素数は10以上である。

は、下記一般式 (TS-III A) ~ (TS-III D) で表される化合物が挙げられ、本発明においてはこれらの構造の化合物が好ましい。

【0165】

【化61】



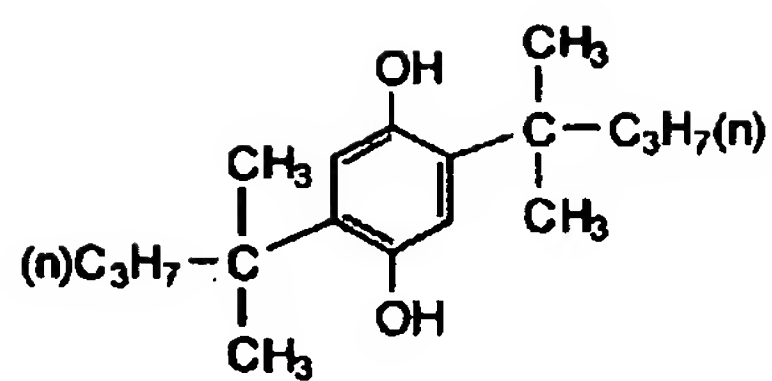
【0170】一般式 (TS-V) を更に詳細に述べる。一般式 (TS-V) 中、 R_{121} 、 R_{122} は脂肪族オキシ基 (例えばメトキシ基、*t*-オクチルオキシ基)、芳香族オキシ基 (例えばフェノキシ基、2,4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ基) を表し、 R_{123} は脂肪族基 (例えばメチル基、エチル基、*t*-オクチル基)、芳香族基 (例えばフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基)、脂肪族オキシ基 (例えばメトキシ基、*t*-オクチルオキシ基)、芳香族オキシ基 (例えばフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基) を表し、 m は0又は1を表す。 R_{121} と R_{122} 、 R_{121} と R_{123} は互いに結合し、5~8員環を形成してもよい。但し、 R_{121} 、 R_{122} 、 R_{123} の総炭素数は10以上である。本発明の一般式 (TS-V) で表される化合物は、特開平3-25437号公報の一般式 (I)、同3-142444号公報の一般式 (I)、US-4749645号公報の一般式、同4980275号公報の一般式等で表される化合物を包含する。

【0171】一般式 (TS-I) ~ (TS-V) で表される化合物の具体的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、一般式 (TS-I) に該当する化合物には、TI-1~47が、一般式 (TS-II) に該当する化合物には、TII-1~15が、一般式 (TS-III) に該当する化合物には、TIII-1~13が、一般式 (TS-IV) に該当する化合物には、TIV-1~6が、一般式 (TS-V) に該当する化合物には、TV-1~6が、参照番号として付されている。

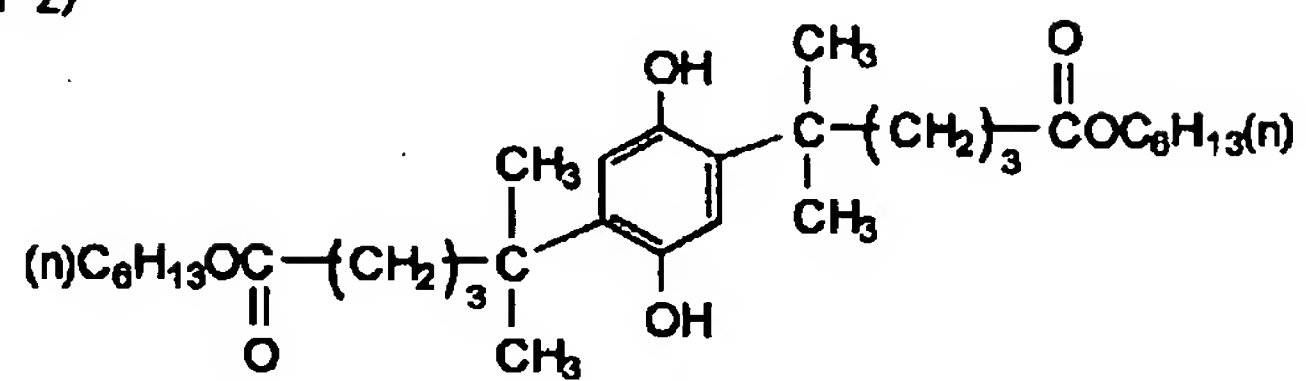
【0172】

【化62】

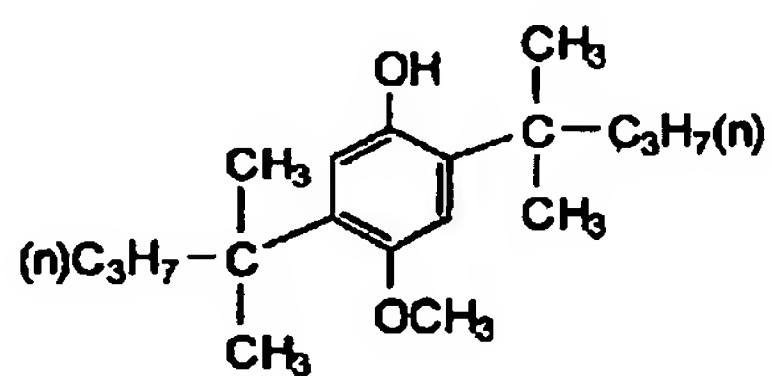
(TI-1)



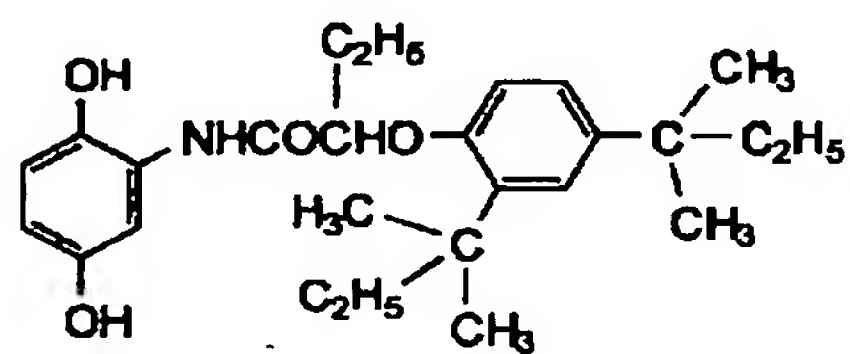
(TI-2)



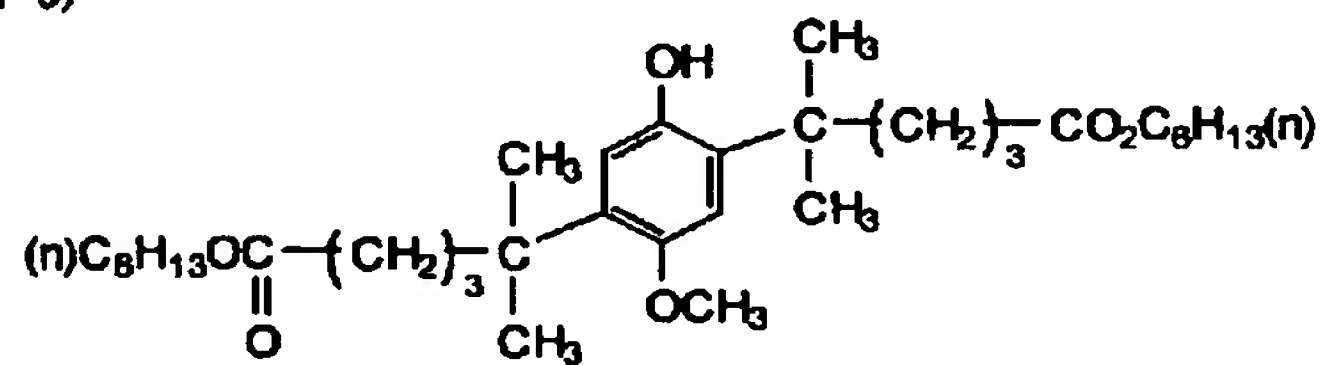
(TI-3)



(TI-4)



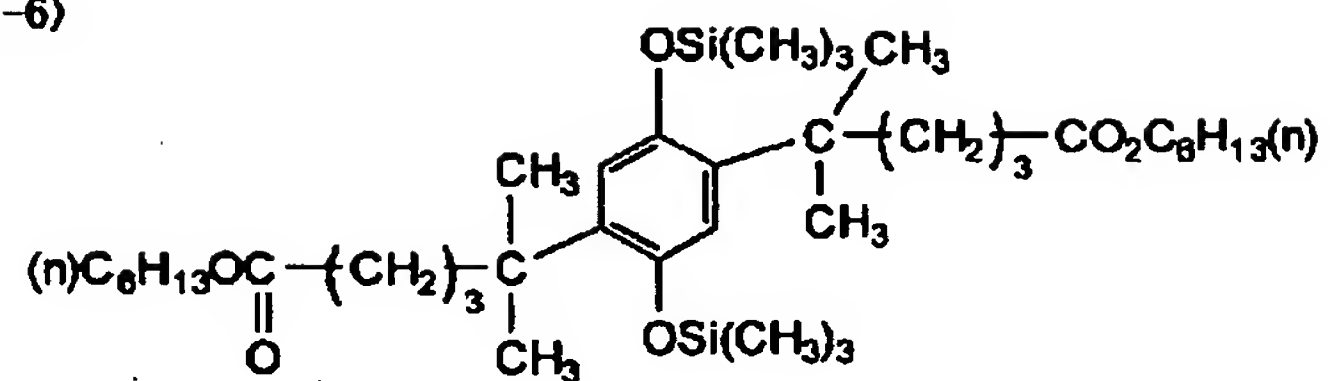
(TI-5)



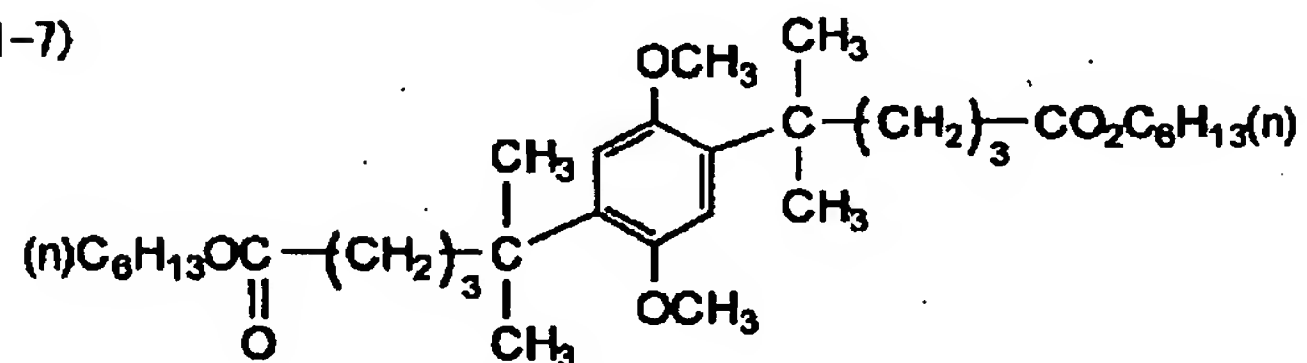
【0173】

【化63】

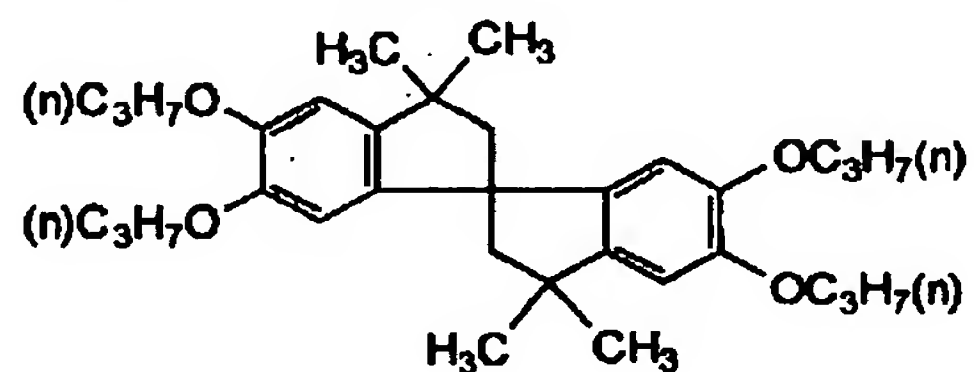
(T1-6)



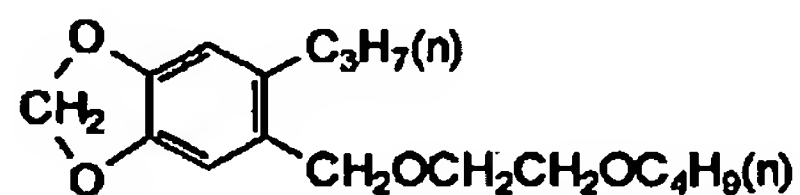
(T1-7)



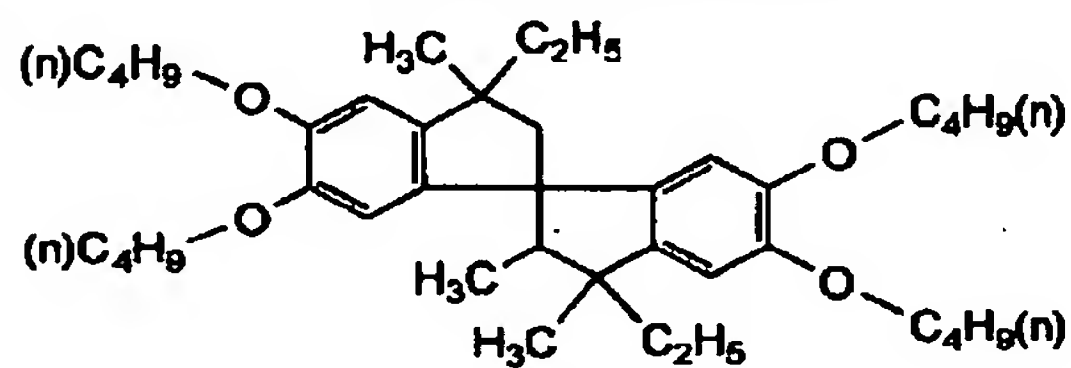
(T1-8)



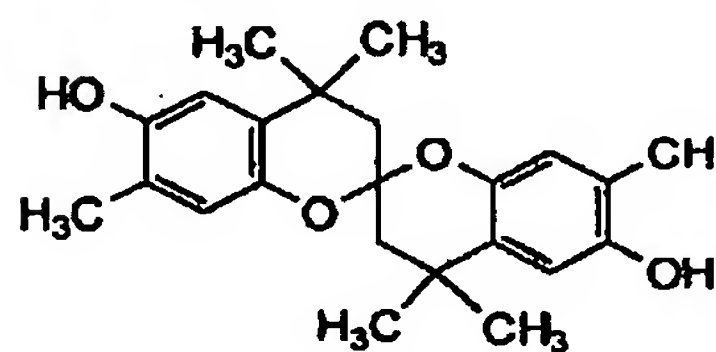
(T1-9)



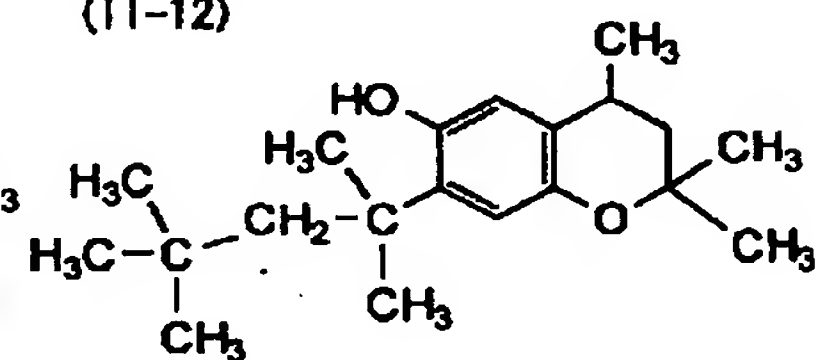
(T1-10)



(T1-11)



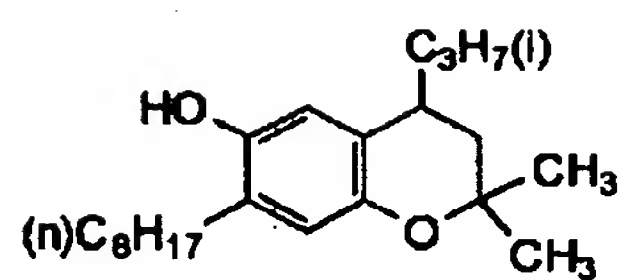
(T1-12)



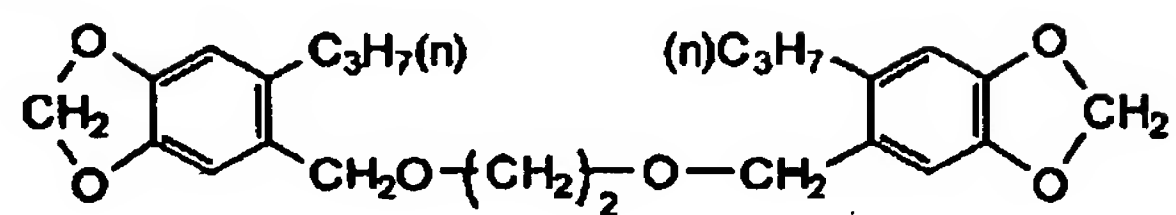
【0174】

【化64】

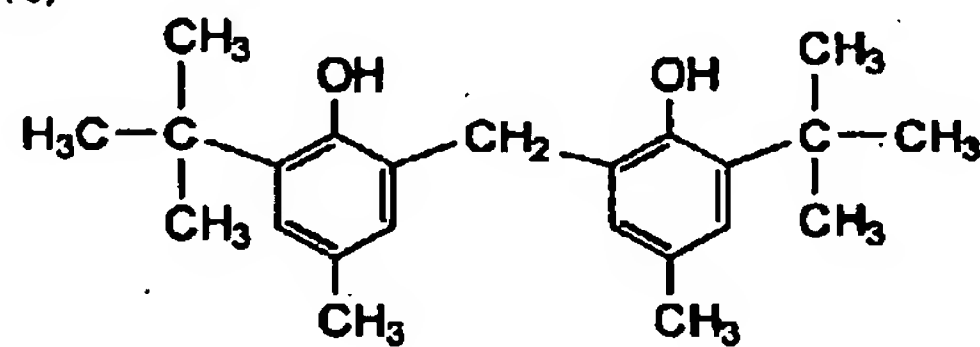
(Tl-13)



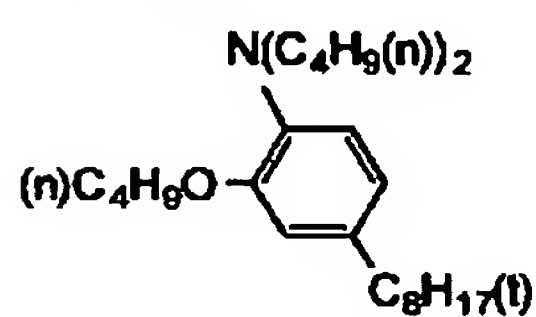
(Tl-14)



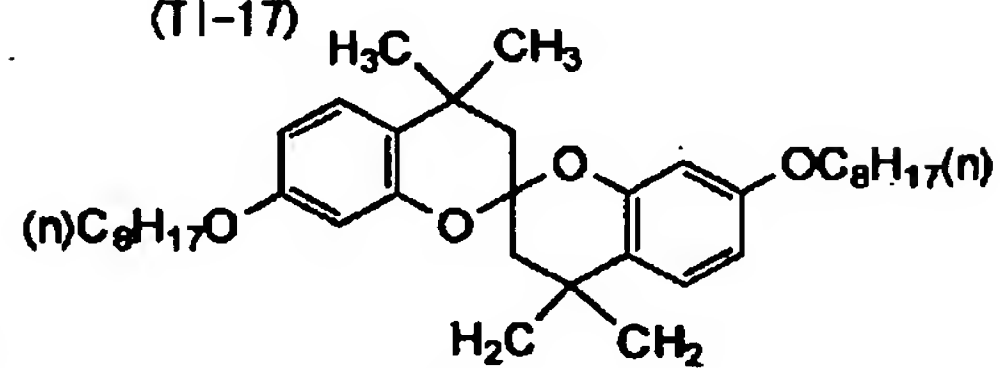
(Tl-15)



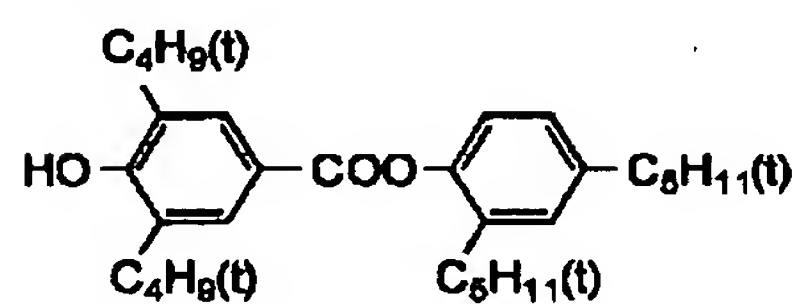
(Tl-16)



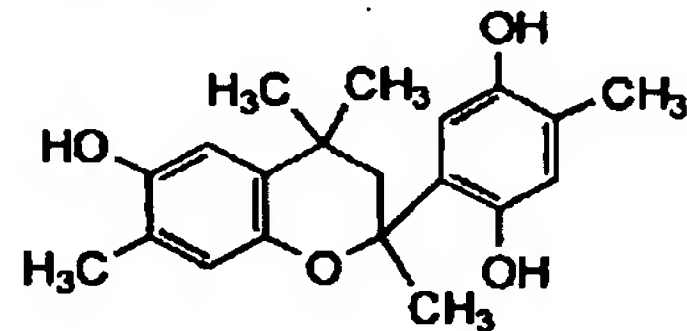
(Tl-17)



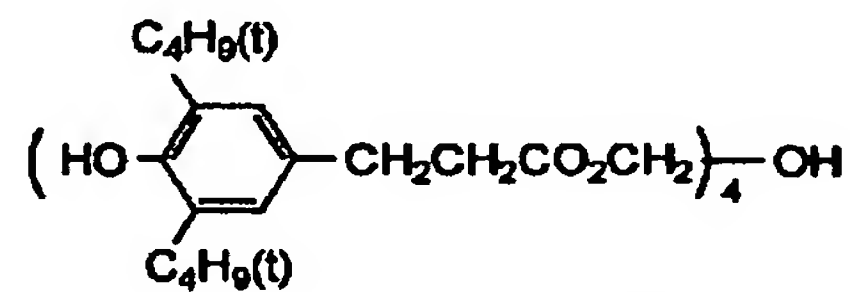
(Tl-18)



(Tl-19)

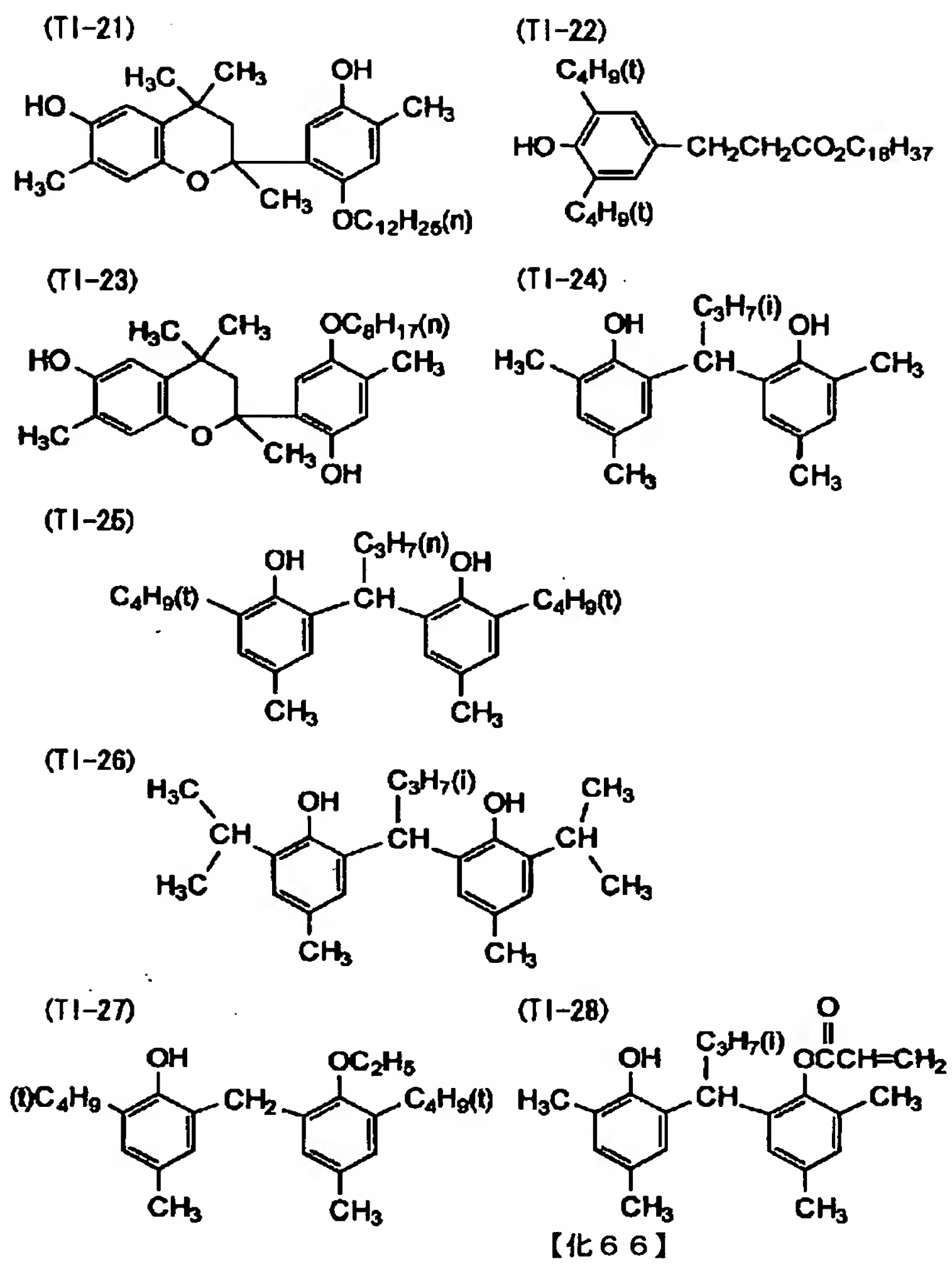


(Tl-20)



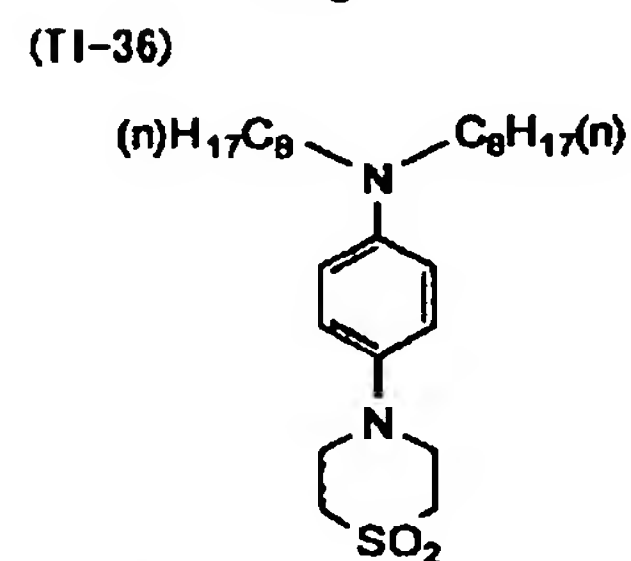
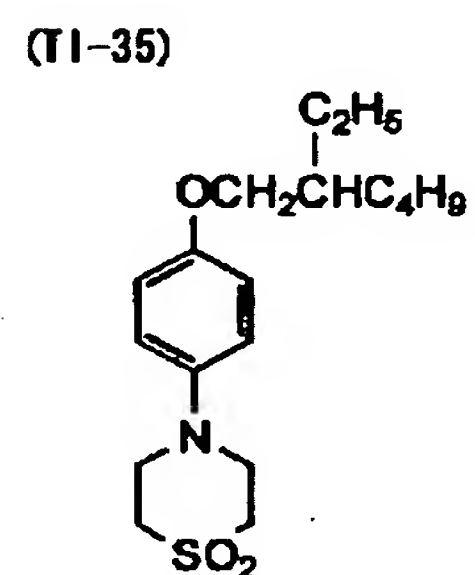
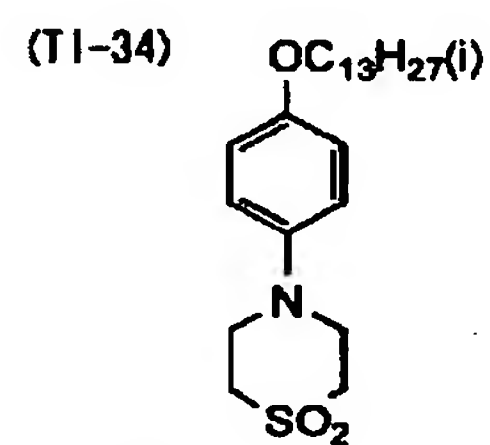
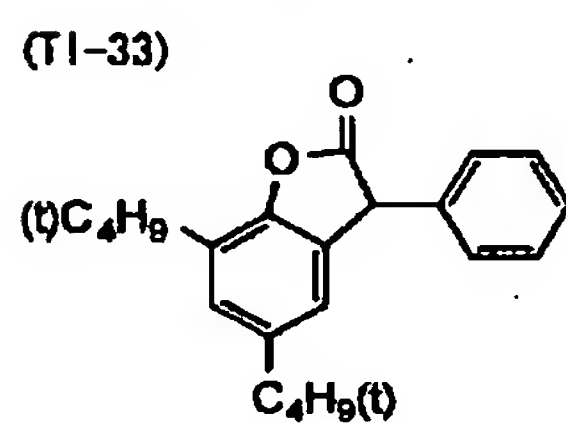
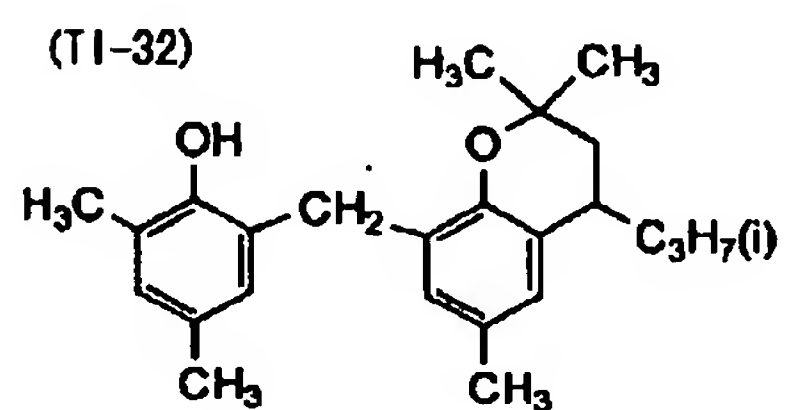
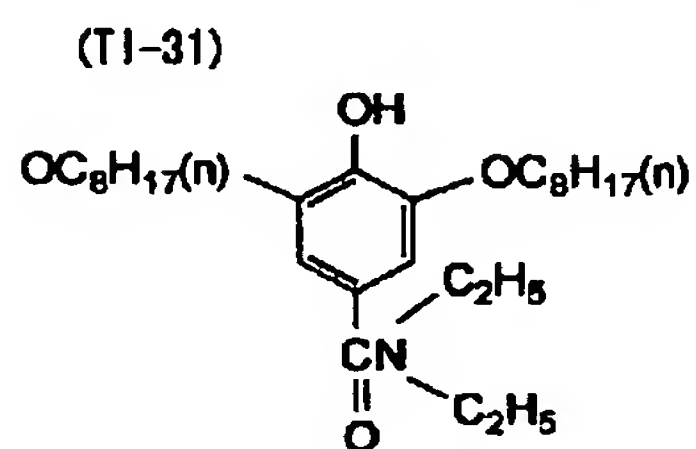
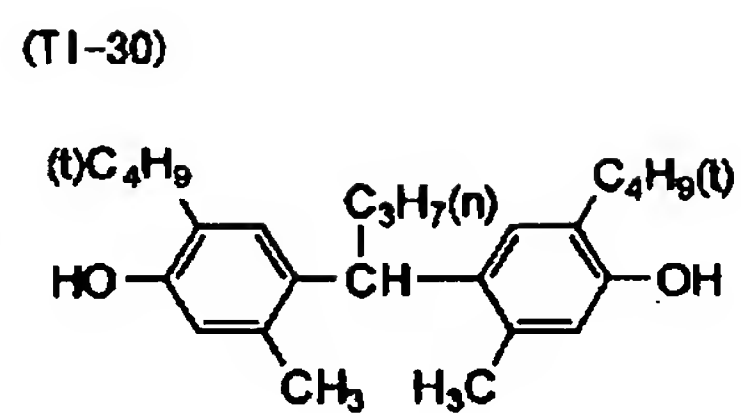
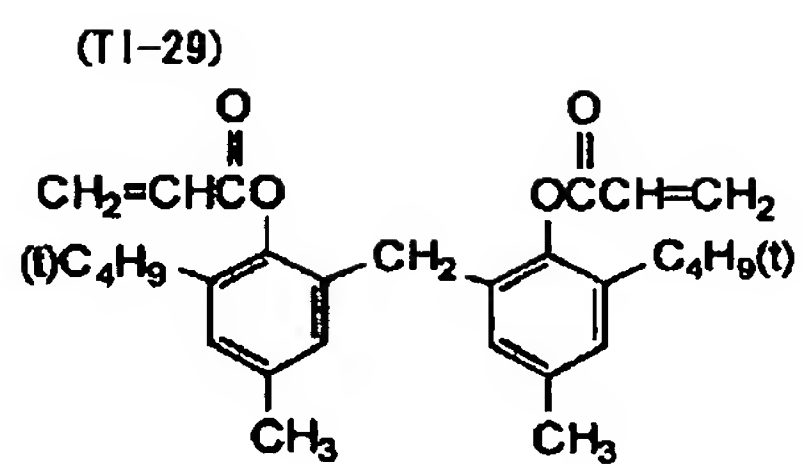
【0175】

【化65】



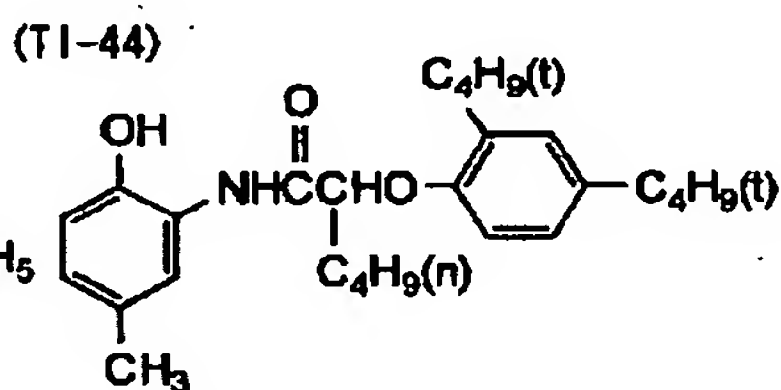
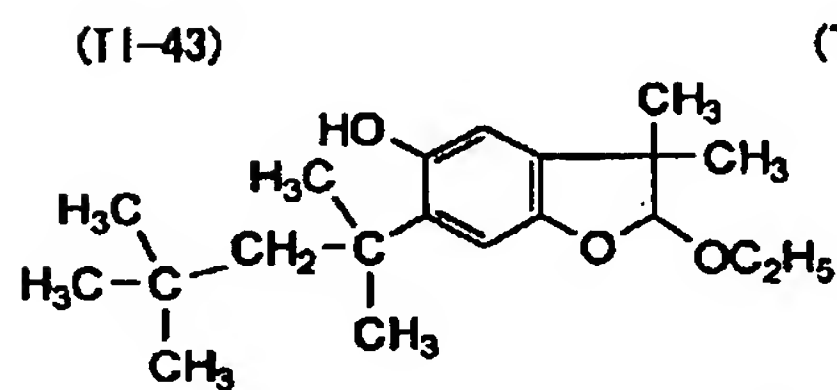
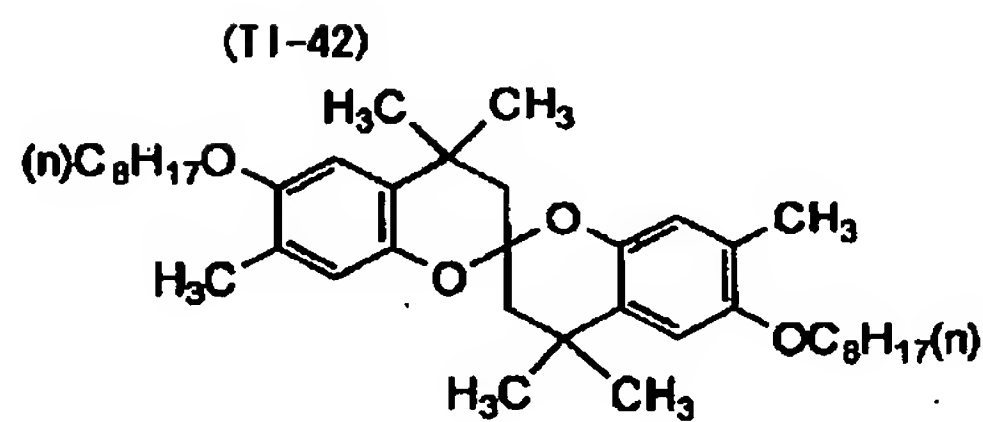
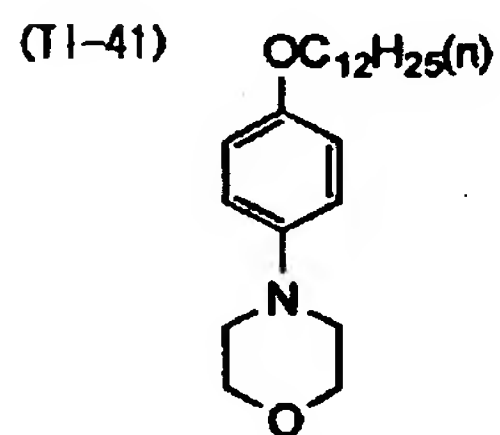
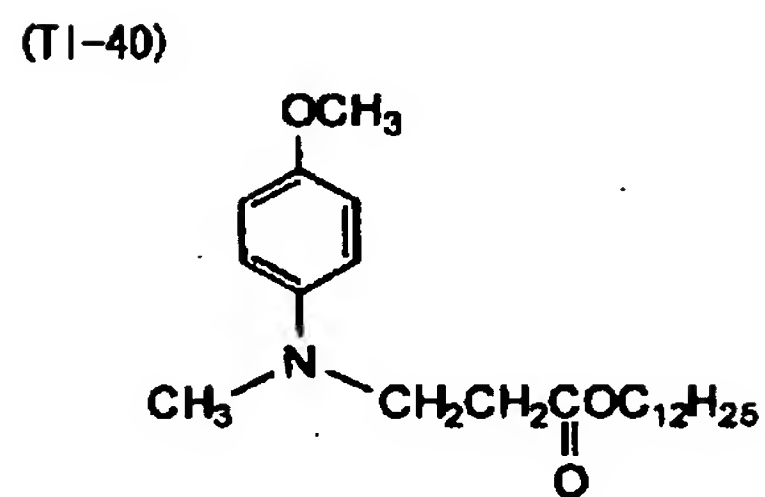
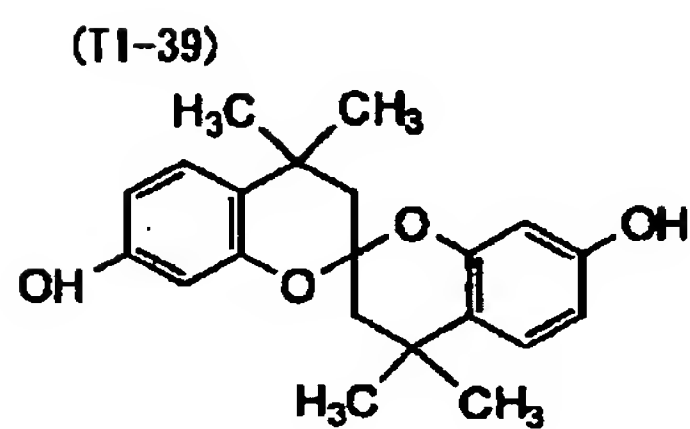
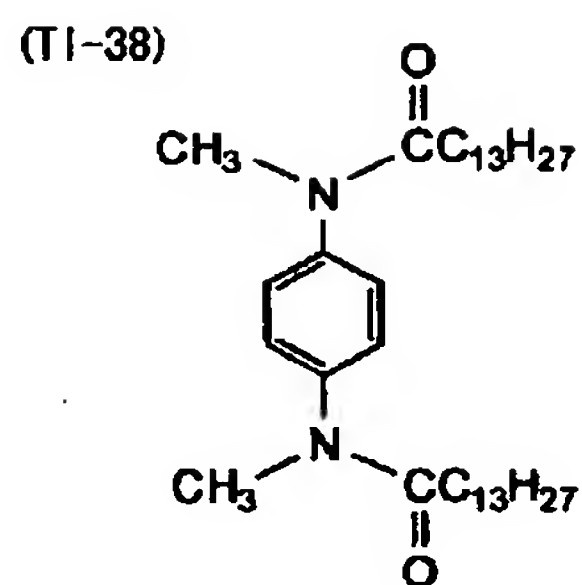
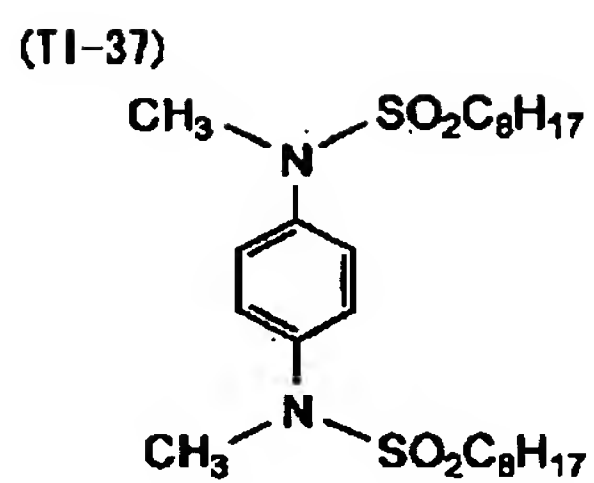
【0176】

【化66】

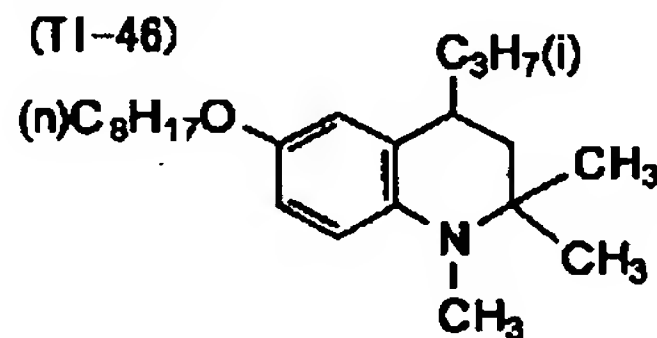
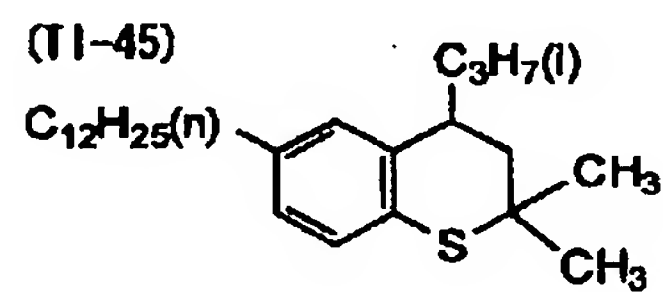


【0177】

【化67】

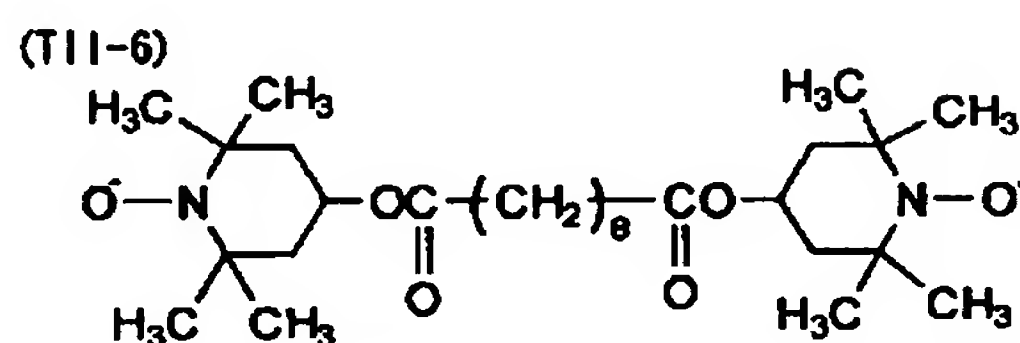
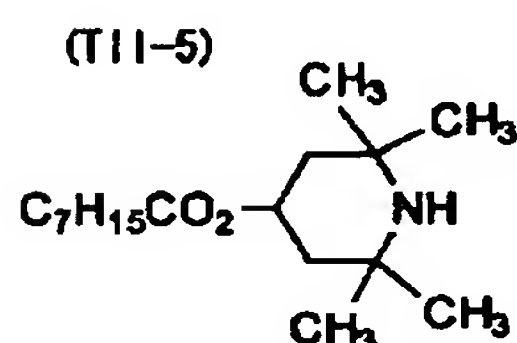
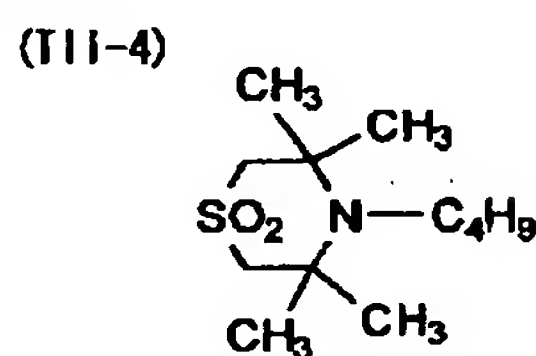
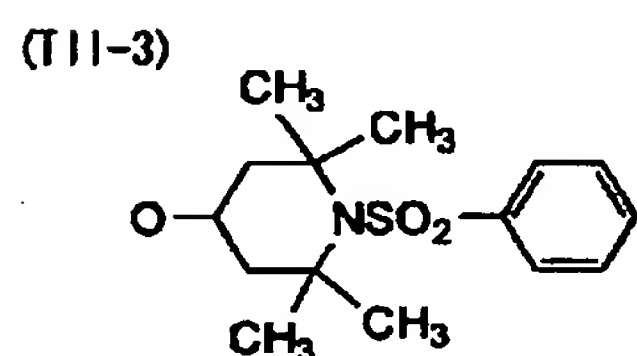
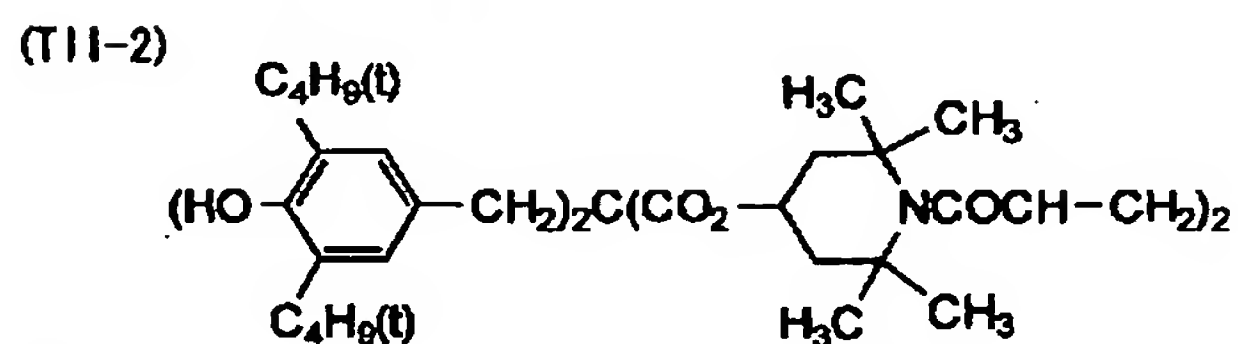
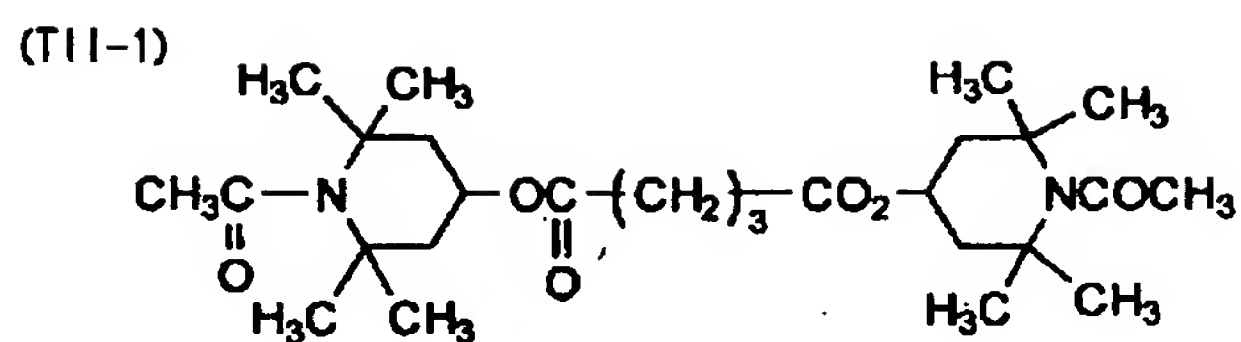


【0178】



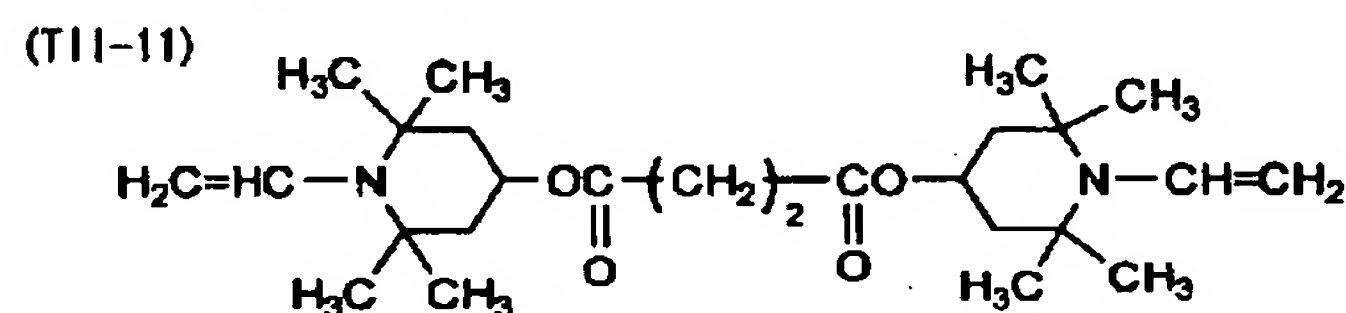
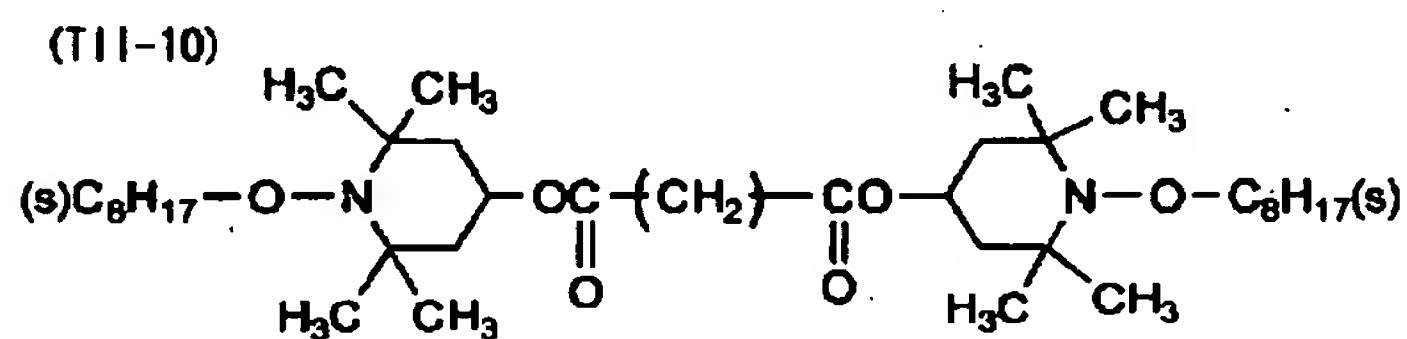
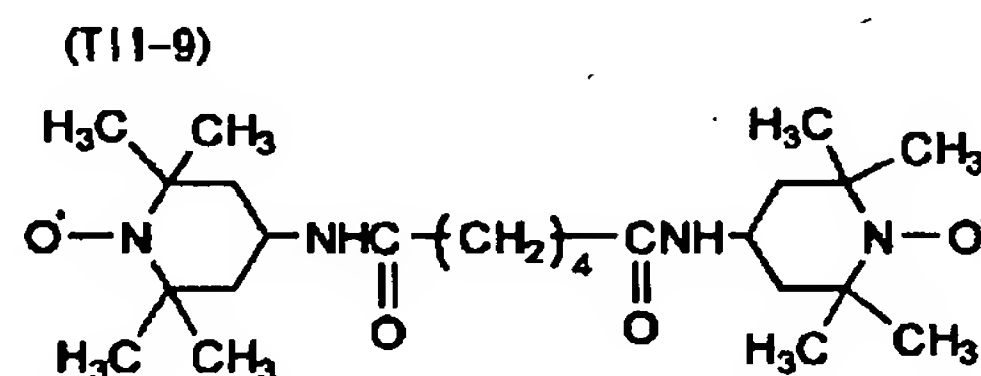
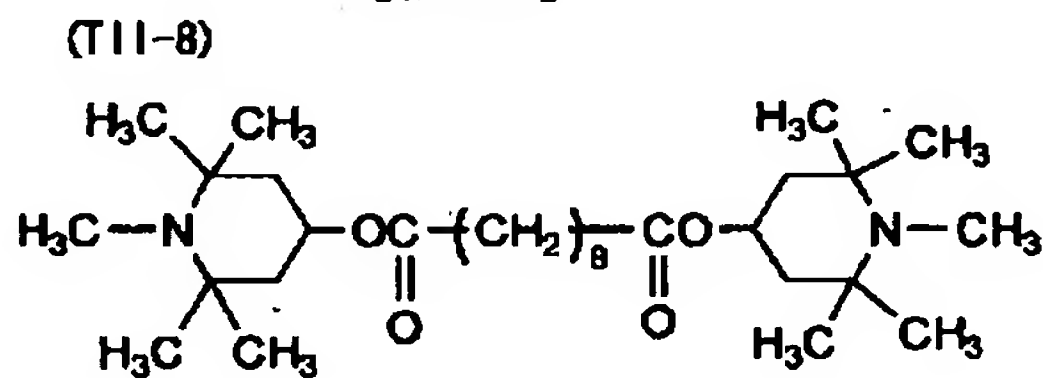
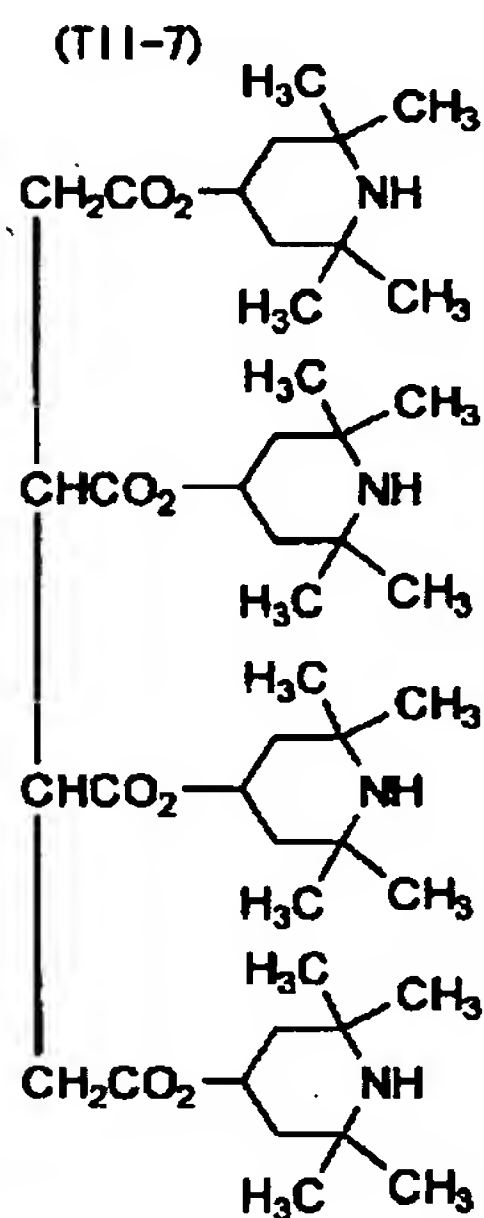
【0179】

【化69】



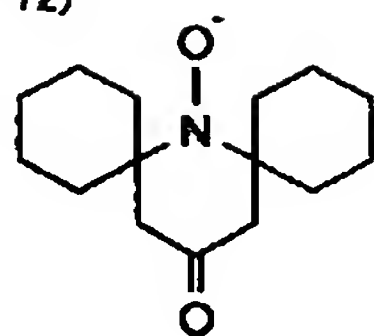
[0180]

【化 7 0】

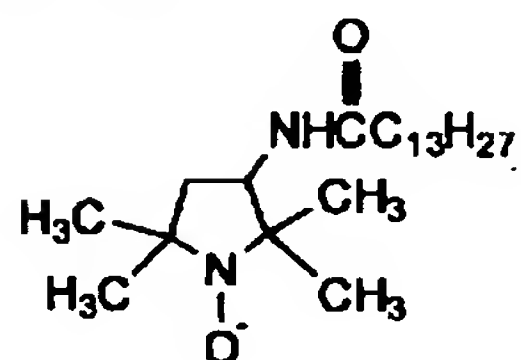


【0181】

(TII-12)

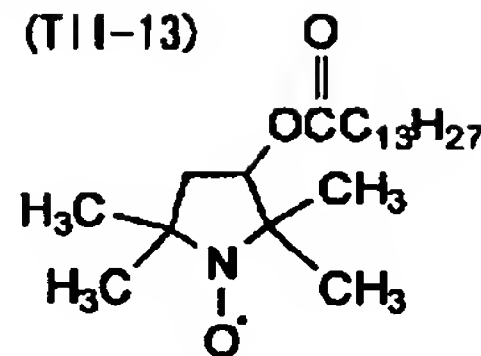


(TII-14)

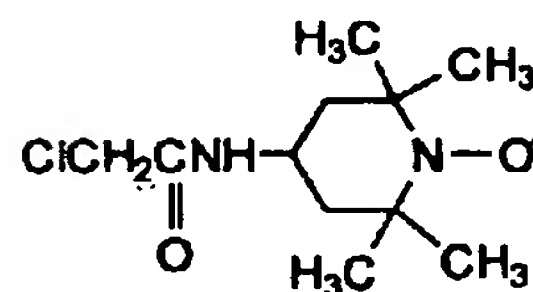


【化71】

(TII-13)



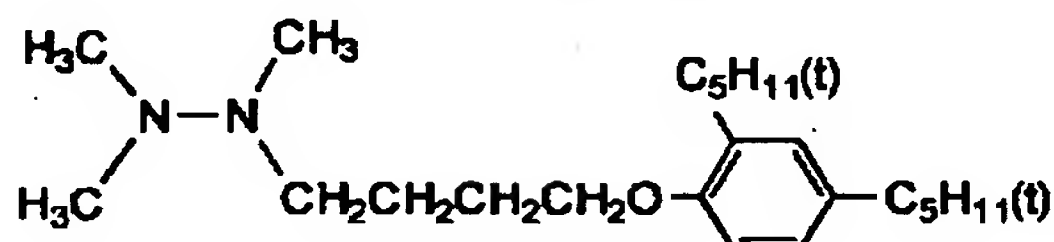
(TII-15)



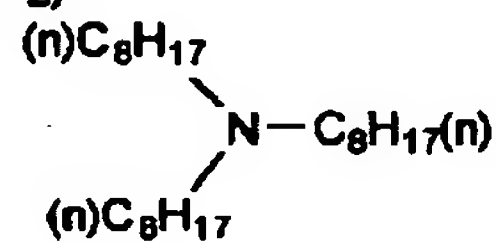
【0182】

【化72】

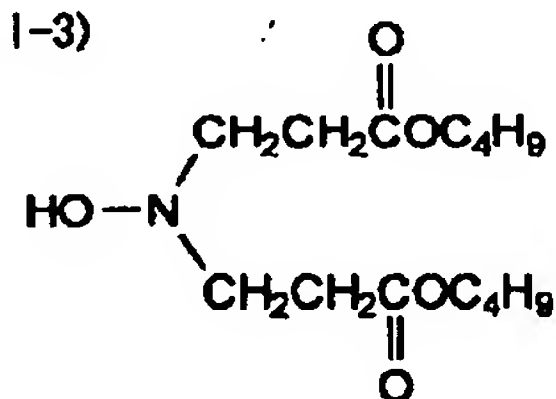
(TIII-1)



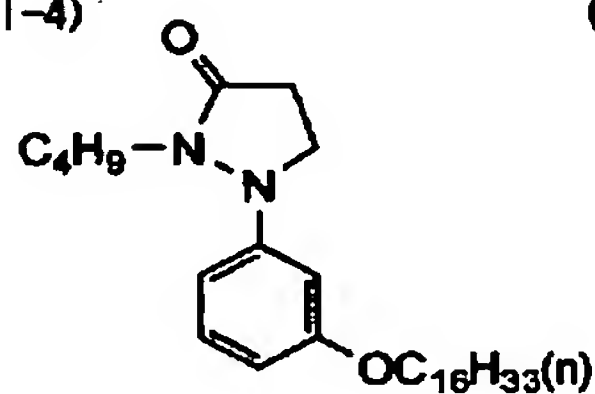
(TIII-2)



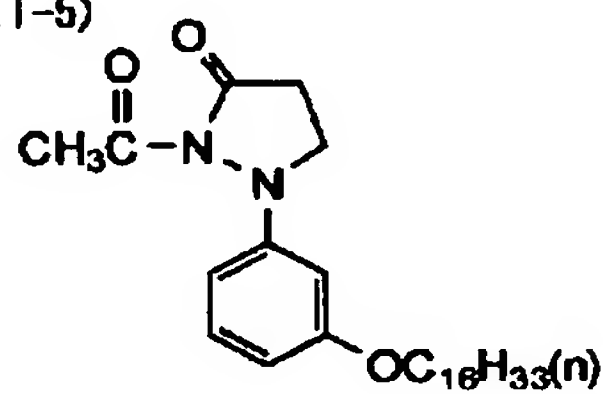
(TIII-3)



(TIII-4)



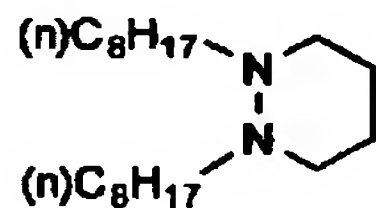
(TIII-5)



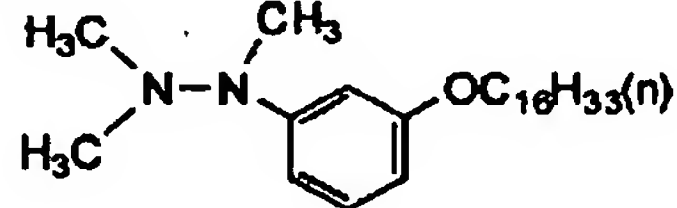
【0183】

【化73】

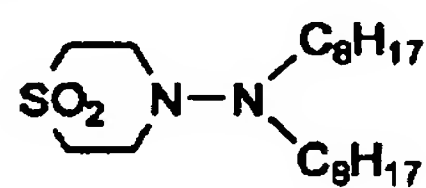
(TIII-6)



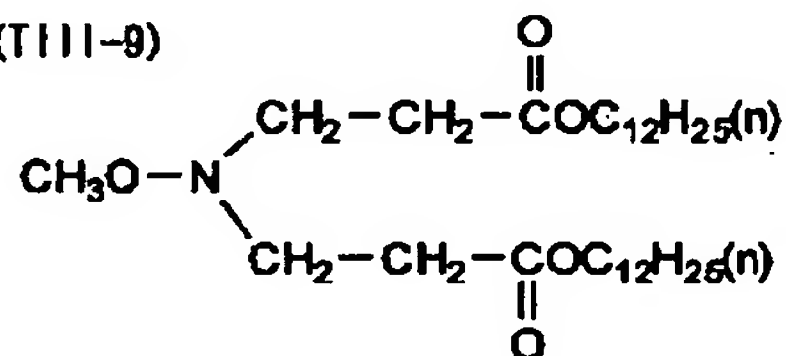
(TIII-7)



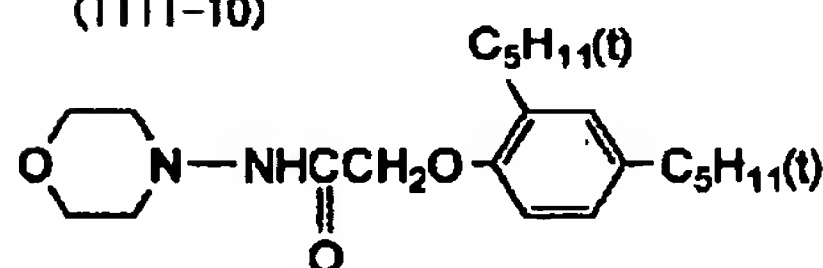
(TIII-8)



(TIII-9)



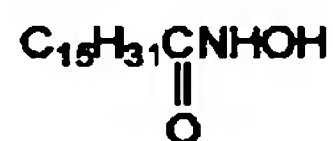
(TIII-10)



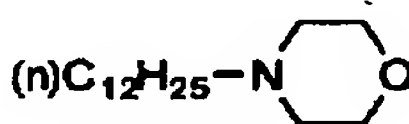
(TIII-11)



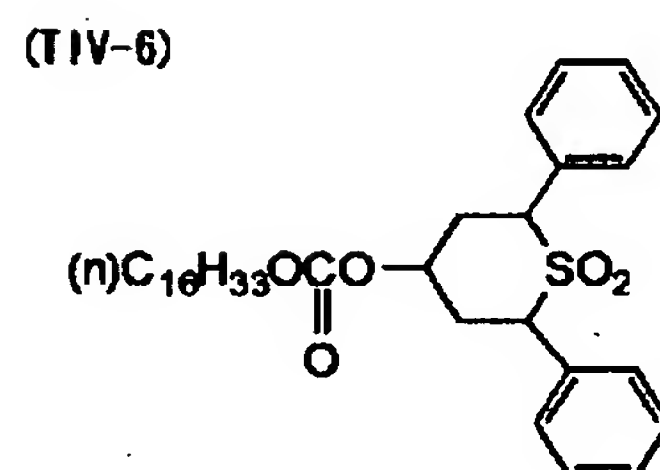
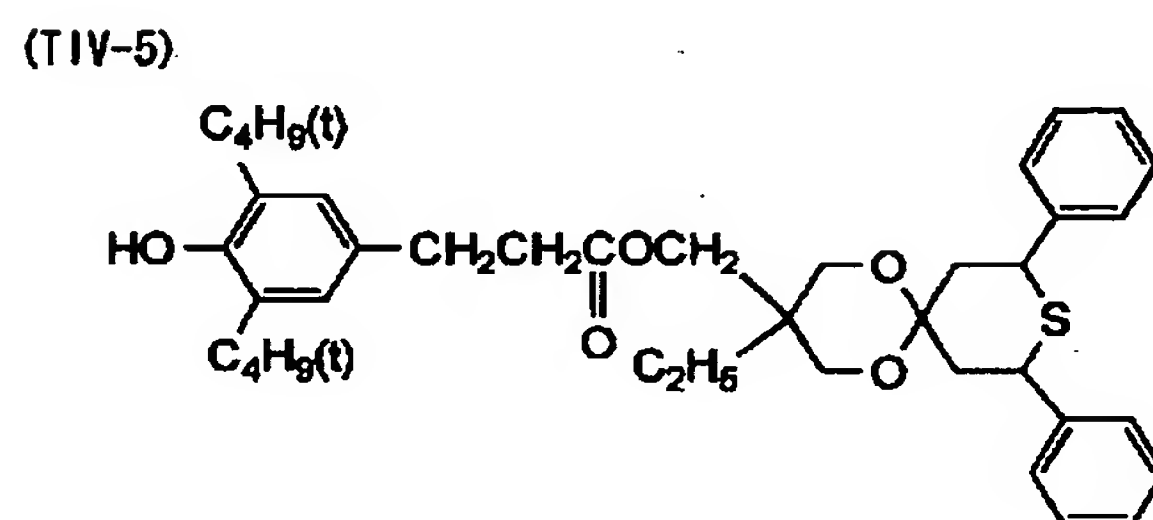
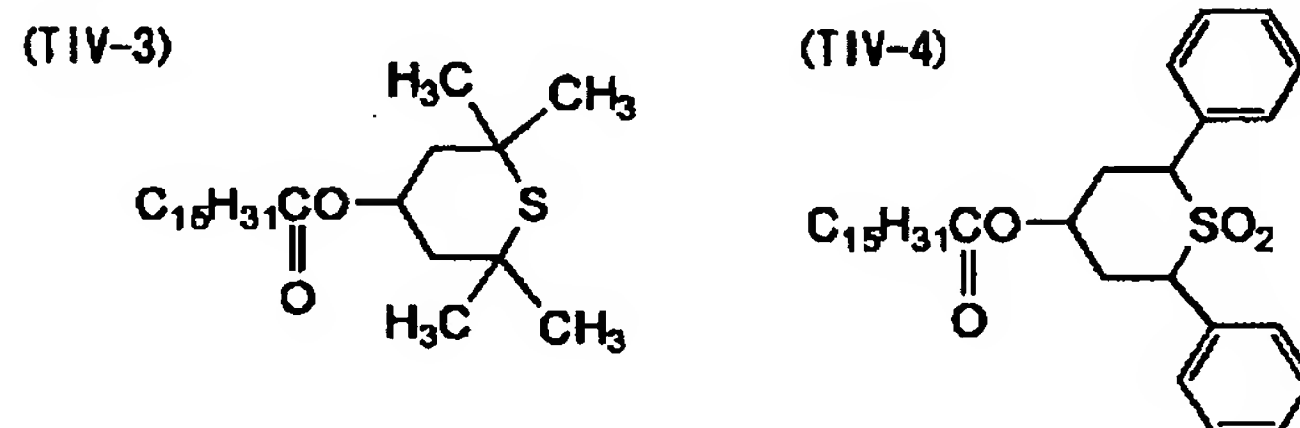
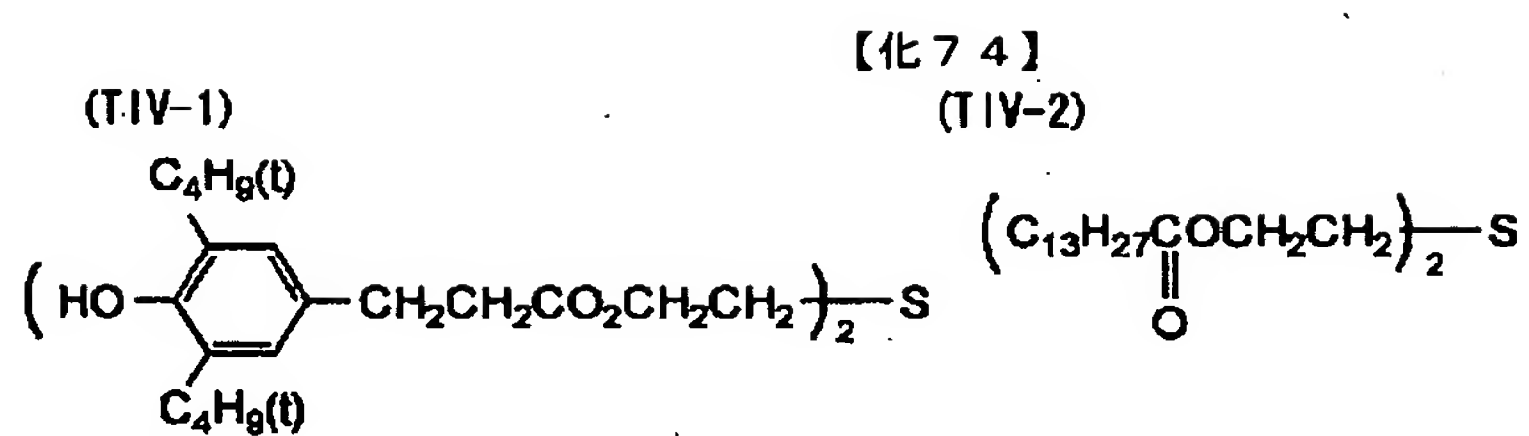
(TIII-12)



(TIII-13)

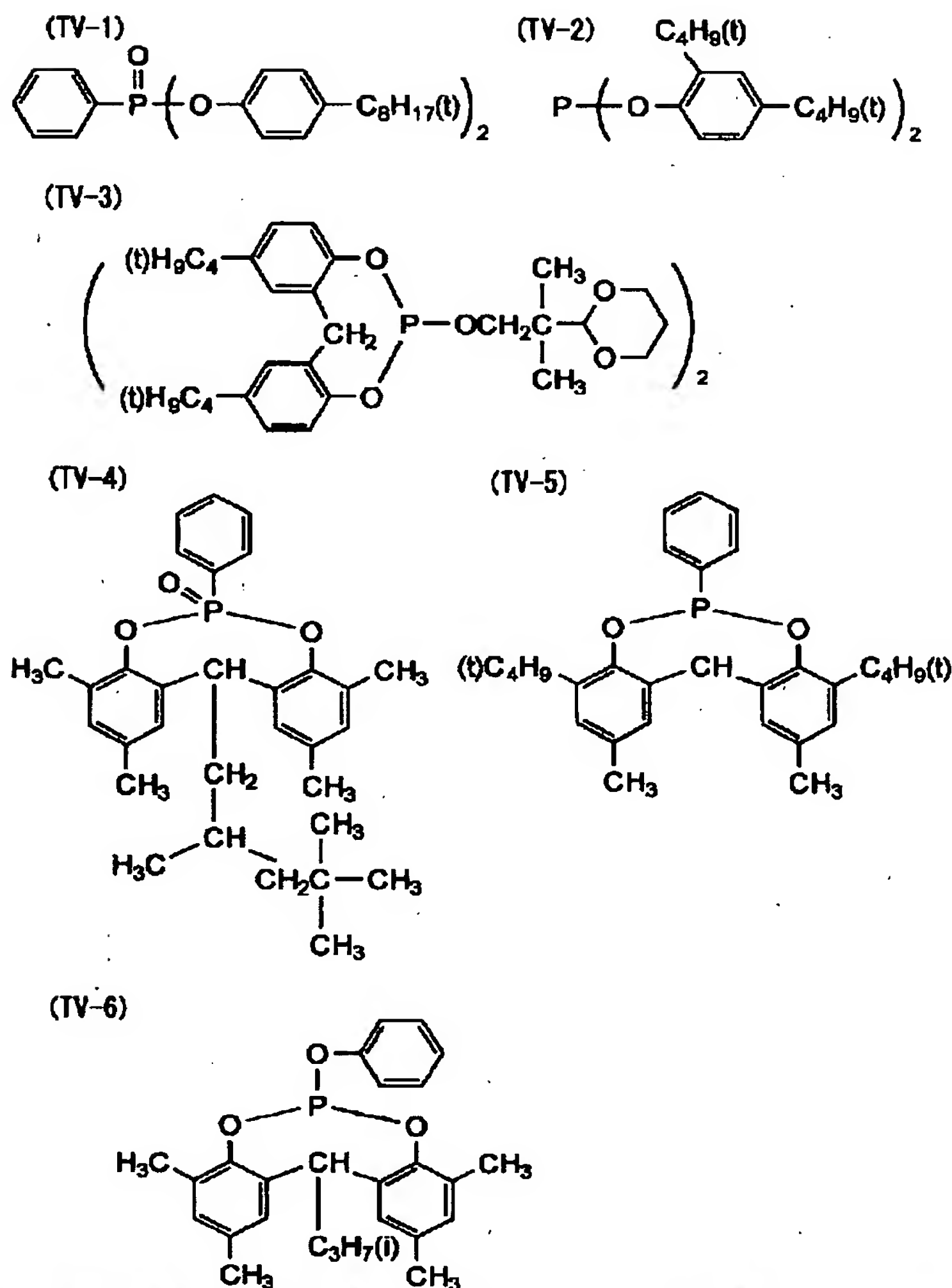


【0184】



【0185】

30 【化75】



【0186】本発明のインク組成物において、前記した一般式(1)～(8)の化合物に代えて、又は、それと併用して、一般式(TS-I)～(TS-V)で表される化合物が使用されるが、使用する場合には、染料に対して0.1～1000モル%の範囲で用いられるのが好ましく、1～500モル%の範囲で用いられるのがより好ましい。また、(TS-I)～(TS-V)で表される化合物を、同一の群から2種以上併用してもよい

(例えば、式(TS-I)で表される化合物を2種類以上使用等)、又は各群間に渡って2種以上併用してもよい(例えば、(TS-I)の化合物と(TS-V)の化合物をそれぞれ1種ずつ使用等)。最も好ましいのは、一般式(1)で表される化合物と一般式(TS-I)で表される化合物との組み合わせである。

【0187】本発明のインクジェット記録用インク組成物は、水性媒体中に前記の水溶性染料や各一般式で表される化合物を溶解及び／又は分散させることによって調製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。添加剤が疎水性であり水性媒体中

に分散させる場合は、分散機(例、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル、ゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、アルティマイザーやBEE INTERNATIONAL LTD社製DeBEE 2000のような超高圧ジェット流を用いた乳化装置)を用い、微粒子の状態で分散させるのが好ましい。組成物に含有させられる疎水性の物質を乳化分散させる場合は、分散剤(乳化剤)や界面活性剤を使用することができる。またフタル酸エステル類、リン酸又はホスホンのエステル類、安息香酸エステル酸、アミド類、アルコール類又はフェノール類、脂肪族エステル類、アニリン誘導体、塩素化パラフィン類、トリメシン酸エステル類、フェノール類、カルボン酸類、アルキルリン酸類などの高沸点有機溶媒を併用してもよい。分散物の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを添加することも出来る。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然

水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することが出来る。これらのポリマーは $-SO_2^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好まし

い。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、染料に対して10～1000重量%の範囲で用いられることが好ましい。

【0188】水性のインクジェット用インク組成物の調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されており、本発明のインクジェット記録用インク組成物の調製にも利用できる。

【0189】水性媒体としては、前記した通り、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができるが、水混和性有機溶剤の例として、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、

【0190】エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例、ホルムアミド、N、N

ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）等が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0191】本発明のインク組成物には、以上の化合物の他に必要に応じて乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、表面張力調整剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0192】本発明のインク組成物に使用される乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク組成物中に10～50重量%含有することが好ましい。

【0193】本発明のインク組成物に使用される浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等も用いることができる。これらはインク組成物中に10～30重量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0194】本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪

色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体、ジチオレート系ニッケル錯体、サリチルアルドキシム系ニッケル錯体等多くが知られており有効であるが、特公昭61-13736号公報の一般式(I)、特公昭61-13737号公報の一般式(I)、特公昭61-13738号公報の一般式

(I)、特公昭61-13739号公報の一般式

(I)、特公昭61-13740号公報の一般式

(I)、特公昭61-13742号公報の一般式

(I)、特公昭61-13743号公報の一般式

(I)、特公昭61-13744号公報の一般式

(I)、特公平5-69212号公報の一般式、同5-88809号公報の一般式(I)(II)、特開昭63-199248号公報の一般式、同64-75568号公報の一般式(I)(II)特開平3-182749号公報記載の一般式(I)(II)、US-4590153号公報記載の一般式(III)(III')(IV)

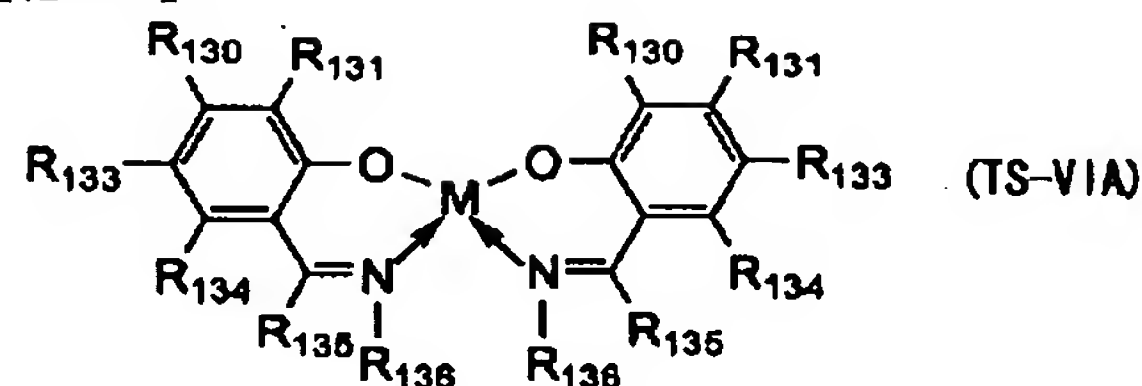
(V)、同4912027号公報記載の一般式(II)

(III)(IV)等がより有効である。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。本発明の効果の点で金属錯体

は、下記一般式(TS-VIA)で表される化合物が好ましい。

【0195】

【化76】



10

【0196】一般式(TS-VIA)において、

R131、R132、R133、R134は置換基を表し、R135は水素原子、脂肪族基、芳香族基を表し、R136は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基を表す。MはCu、Co、Ni、Pd、Ptを表す。2つのR136は互いに結合し、5~7員環を形成してもよく、隣接のR131とR132、R132とR133、R133とR134、R134とR135は互いに結合し、5~7員環を形成してもよい。

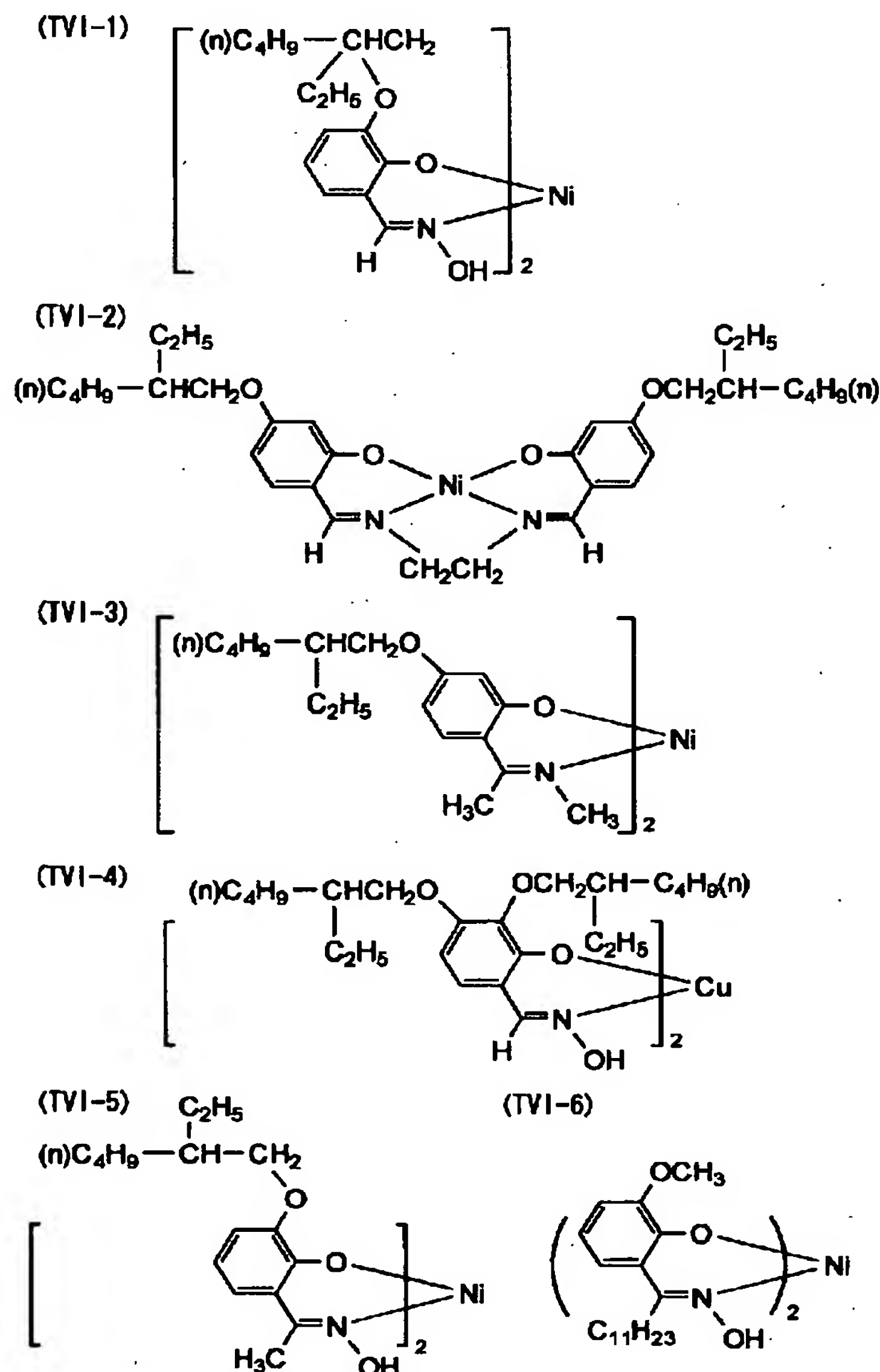
20

R131、R132、R133、R134の置換基としては例えば脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基、アシルアミノ基等があげられ、R135、R136の脂肪族基としては、例えばメチル基、エチル基、ウンデシル基等があげられ、芳香族基としては例えばフェニル基があげられ、好ましいMとしてはNiである。また、一般式(TS-VIA)の具体的な化合物としては、下記(TVI-1~TVI-6)の化合物が挙げられる。

【0197】

【化77】

30



【0198】本発明のインク組成物に使用される防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク組成物中に0.02~1.00重量%使用するのが好ましい。

【0199】本発明のインク組成物に使用されるpH調整剤としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。インクの保存安定性を向上させるためにpH6~10が好ましい。さらに好ましくは7~10が好ましい。

【0200】本発明のインク組成物の表面張力は、25

50℃において20~50mN/m以下であることが好ましく、20~40mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が50mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インク組成物の表面張力を20mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。従って、本発明のインク組成物において、表面張力を調整するために、表面張力調整剤が使用されることがある。使用される表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。これら界面活性剤は、インクジェット用インク組成物中、0.01~20重量%の範囲で用いられることが好ましく、0.1~10重量%の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、界面活性剤は2種以上を併用することができる。また、本発明のインク組成物の粘度は30mPa・S以下が好ましく、更には20mPa・S以下であるのが好ましいので、粘度を調整

する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

【0201】また本発明のインク組成物には、分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0202】次に、本発明のインクジェット記録方法について説明する。本発明のインク組成物は、インクジェット用であればよく、その記録方式に制限されことなく使用され得り、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する湿度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で湿度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0203】本発明のインク組成物は、前記した方法等により、各種受像材料に吐出されて、画像が記録されることになるが、受像材料としては、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等を挙げることができる。

【0204】以下に本発明のインク組成物を用いてインクジェットプリントをするのに用いられる受像材料として好ましい、記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシート of のいずれであってもよく、支持体の厚み10~250 μ m、坪量は10~250g/m²が望ましい。

【0205】支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明の方法では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0206】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0207】即ち、特に、支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料に、インク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料に画像を記録するインクジェット記録方法が、本発明のインク組成物には好ましい。

【0208】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上

剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0209】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

【0210】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15重量%が好ましく、特に3~10重量%であることが好ましい。耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0211】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増

粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0212】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0213】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0214】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0215】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、これに限定されるものではない。

【0216】実施例1

（インクセット101の作成）下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/lにてpH=9に調整し、平均孔径0.25μmのマイクロフィル

ターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液を調製した。

水溶性染料（例示化合物101；マゼンタ色素）	3.75g
ジエチレングリコール	150g
尿素	37g
グリセリン	130g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g
一般式（1）の化合物（1-2）	0.03g
一般式TS-1の化合物（TI-1）	0.13g
トリエタノールアミン	6.9g
ベンゾトリアゾール	0.08g
PROXEL XL2	3.5g

さらに染料を下記T-2～T-7の化合物に、添加剤を表1に記載の通りに変えることにより、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを調製し、表1に示すインクセット

101を作成した。

【0217】

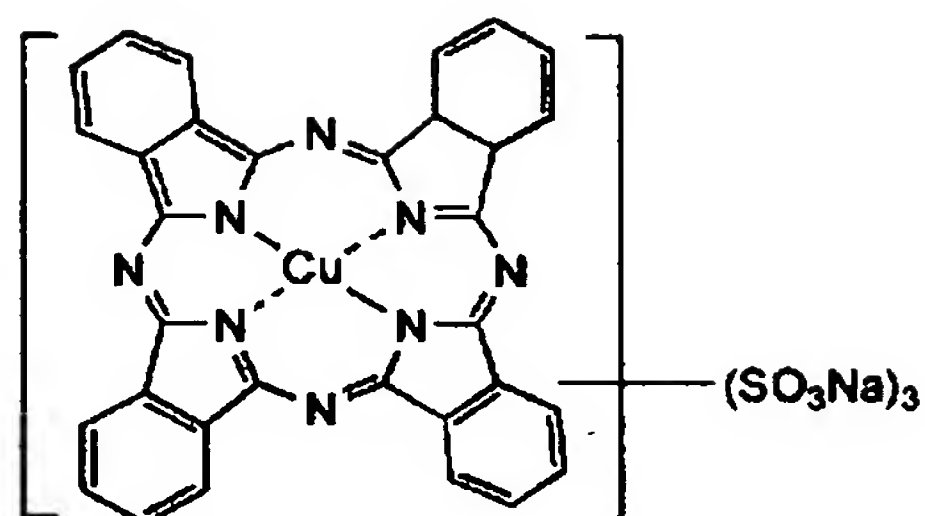
【表1】

	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
染料	明細書中のマゼンタ色素(101) 3.75g/L	明細書中のマゼンタ色素(101) 15.0g/L	T-2 8.75	T-2 35.0	T-3 14.7 T-4 14.0	T-5 20.0 T-6 20.0 T-7 20.0 T-3 21.0
ジエチレングリコール	150	110	39	30	13	2
尿素	37	48	—	—	—	—
グリセリン	130	130	8	9	4	3
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130	140	48	56	42	—
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	—	—	—	—	—	83
2-ピロリドン	—	—	—	—	—	81
本発明の化合物	(1-2) 0.03	(1-2) 0.15	—	—	—	—
本発明の化合物	(TI-1) 0.13	(TI-1) 0.52	—	—	—	—
サーフィノール STG	—	—	—	—	8.5	9.8
トリエタノールアミン	6.9	7.0	6.0	6.3	0.9	15.5
ベンゾトリアゾール	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
Proxel XL2	3.5	2.5	1.8	2.0	2.5	1.8

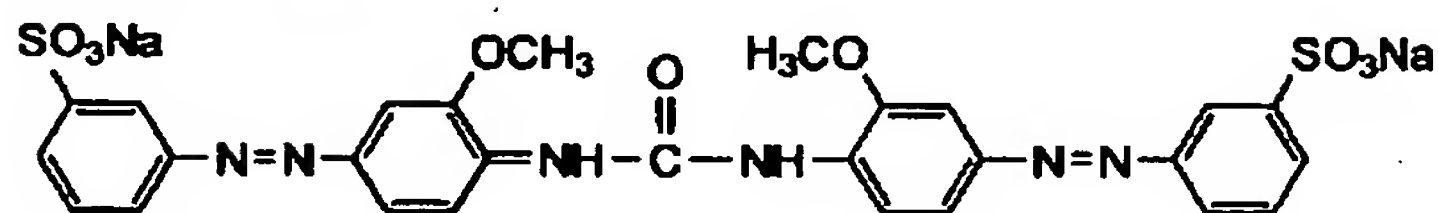
【0218】

【化78】

(T-2)



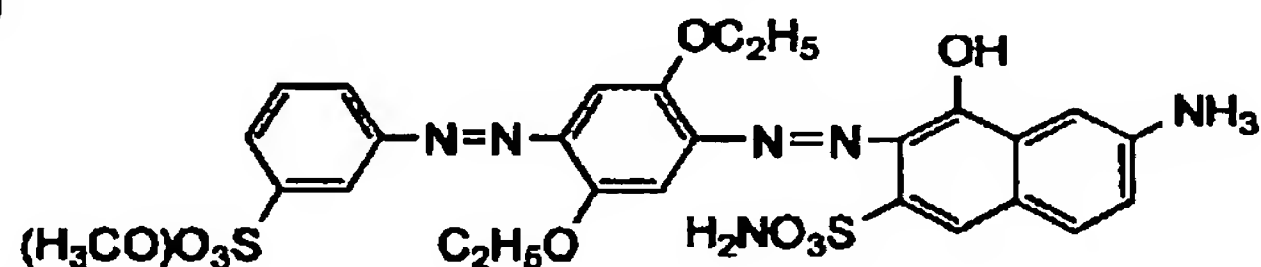
(T-3)



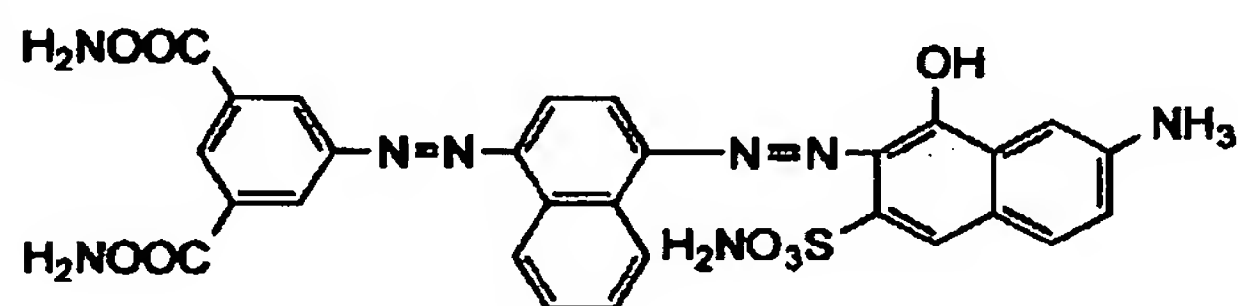
(T-4)



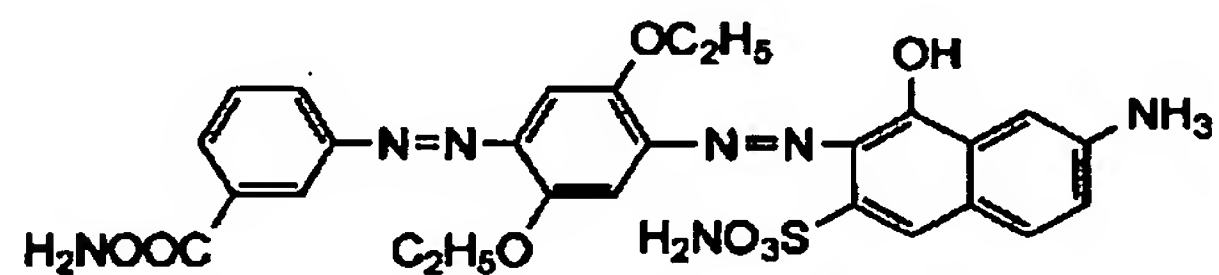
(T-5)



(T-6)



(T-7)



【0219】次にインクセット101から、本発明による化合物の種類、及び、量を表2に記載の通りに変更して、ライトマゼンタ及びマゼンタインクを変更することによって（他の色のインクはインクセット101と同様）、インクセット102～112を作成した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。本発明の化合物を用いる場合は、一般式（1）～（8）で表され

る化合物は染料に対して重量比が一定となるようにし、一般式（TS-I）～（TS-V）で表される化合物は染料に対してモル比が一定となるようにした。2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。さらに比較用のインクセットとしてインクセット201を作成した。

【0220】

【表2】

インクセット		ライトマゼンタ	マゼンタ	備 考
102	染料 本発明の化合物	101 2-1	101 2-1	本発明
103	染料 本発明の化合物 本発明の化合物	101 2-1 TI-2	101 2-1 TI-2	本発明
104	染料 本発明の化合物 本発明の化合物	101 3-4 TI-11	101 3-4 TI-11	本発明
105	染料 本発明の化合物 本発明の化合物	101 5-5 TII-1	101 5-5 TII-1	本発明
106	染料 本発明の化合物 本発明の化合物	101 6-1 TIII-5	101 6-1 TIII-5	本発明
107	染料 本発明の化合物 本発明の化合物	101 7-3 TIV-5	101 7-3 TIV-5	本発明
108	染料 本発明の化合物 本発明の化合物	101 8-1 TV-3	101 8-1 TV-3	本発明
109	染料 本発明の化合物 本発明の化合物 本発明の化合物	101 1-2 6-1 TI-2	101 1-2 6-1 TI-2	本発明
110	染料 本発明の化合物 本発明の化合物 本発明の化合物	101 1-2 TI-2 TIII-5	101 1-2 TI-2 TIII-5	本発明
111	染料 本発明の化合物 本発明の化合物	103 1-2 TI-1	106 1-2 TI-1	本発明
112	染料 本発明の化合物 本発明の化合物	101/127 1-2 TI-1	106/130 1-2 TI-1	本発明
201	染料 本発明の化合物	101 —	101 —	比較例

【0221】次にこれらのインクセット101～112及び201をインクジェットプリンターPM670C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム製 インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0222】印刷性能1は、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4 20枚出力し、印字の乱れを評価した。

- A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し
- B：印字の乱れのある出力が発生する
- C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

印刷性能2は、カートリッジを60℃にて2日放置した後、印刷性能1と同様の方法にて印字の乱れを評価した。乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価も行った。耐水性については、得られた画像を5秒間脱イオン水に浸漬下の値、画像の滲

みを評価した。画像保存性の性能を表わす光堅牢性及び暗熱保存性については、印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。光堅牢性は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を10日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し色素残存率Cf/Ci*100を求め評価を行った。色素残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。暗熱保存性については、80～70%RHの条件下で7日間試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し色素残存率を求め評価した。色素残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。得られた結果を表3に示す。

【0223】
【表3】

インクセット	印字性能 ①	印字性能 ②	乾燥性	細線の にじみ	耐水性	光堅牢性	暗熱 保存性
101	A	A	○	○	○	A	A
102	A	A	○	○	○	A	B
103	A	A	○	○	○	A	A
104	A	A	○	○	○	A	B
105	A	A	○	○	○	A	B
106	A	A	○	○	○	A	B
107	A	A	○	○	○	A	B
108	A	A	○	○	○	A	A
109	A	A	○	○	○	A	A
110	A	A	○	○	○	A	A
111	A	A	○	○	○	A	A
112	A	A	○	○	○	A	A
201	A	B	○	○	○	C	C

【0224】本発明によるインク組成物（即ち、一般式（1）～（8）の化合物又は一般式TS-I～TS-Vの化合物を用いた）は、印刷時、高濃度、ノズルの目詰まりに起因するスジの発生が少なく、かつ擦過性、耐水性に優れることが分かる。特に光堅牢性、暗熱保存性等の画像保存性に優れることは明らかである。

【0225】（実施例2）実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様の結果が得られた。

【0226】
【発明の効果】本発明のインクジェット用組成物は、特定の水溶性染料と、特定の化合物を併用することによって、印字の乱れが少ない、即ち吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みが少なく、光堅牢性、暗熱保存性等の画像保存性に優れ、更には長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも吐出安定性が高く、色相、耐光性、耐水性や画質面での欠点がないという利点を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC02
2H086 BA53 BA56 BA59 BA62
4J039 BC16 BC29 BC31 BC32 BC36
BC40 BC51 BC52 BC53 BC54
BC55 BC57 BC59 BC72 BC73
BC75 BC76 BC79 BE06 BE24
CA03 CA06 DA05 EA35 EA37
EA38 EA41 EA44 EA45 EA46
GA24